

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 117, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

### МАТЕМАТИКА

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. И. Ахиезер и Б. Я. Левин. Неравенства для производных, аналогичные неравенству С. Н. Бернштейна . . . . .                                                    | 735 |
| Р. Р. Варшамов. Оценка числа сигналов в кодах с коррекцией ошибок . . . . .                                                                                     | 739 |
| А. А. Вашарин. Граничные свойства функций, имеющих конечный интеграл Дирихле с весом . . . . .                                                                  | 742 |
| А. Г. Витушкин. Абсолютная $\epsilon$ -энтропия метрических пространств . . . . .                                                                               | 745 |
| А. А. Кубенский. О функционально-замкнутых пространствах . . . . .                                                                                              | 748 |
| Г. В. Кузьмина. Определение наименьшего радиуса однолистности для одного класса аналитических функций . . . . .                                                 | 751 |
| В. Г. Лемлейн. Тензор кривизны и некоторые типы пространств симметричной почти симплектической связности . . . . .                                              | 755 |
| В. П. Михайлов. О неаналитических решениях задачи Гурса для системы дифференциальных уравнений с двумя независимыми переменными . . . . .                       | 759 |
| А. Хаймович. О некоторых приложениях одной теоремы Ф. Рисса . . . . .                                                                                           | 763 |
| С. М. Чашечников. Теория поля локальных гиперконусов в $X_n$ . . . . .                                                                                          | 765 |
| А. С. Шварц. Гомологии пространств замкнутых кривых . . . . .                                                                                                   | 769 |
| И. А. Эзрохи. О функционалах в пространствах $C_{s_1 \dots s_n}$ и $L_{s_1 \dots s_n}^p$ , аннулирующихся на обобщенных многочленах многих переменных . . . . . | 773 |

### ГИДРОМЕХАНИКА

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Е. А. Красильщикова. Неуставившиеся движения крыла конечного размаха в сжимаемой среде . . . . . | 777 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

### ФИЗИКА

|                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Х. И. Амирханов, Р. И. Баширов, А. З. Даилов и И. М. Цидильковский. О влиянии эффекта «увлечения» на термомагнитные явления в селениде висмута . . . . . | 781 |
| В. З. Бланк и П. С. Исаев. Приближенные дисперсионные соотношения для рассеяния нуклонов на нуклонах . . . . .                                           | 785 |
| Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев и Ю. А. Церковников. К теории фазового перехода . . . . .                                                                 | 788 |
| А. А. Логунов. Дисперсионные соотношения для виртуальных процессов . . . . .                                                                             | 792 |

|                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| И. М. Подгорный и С. А. Чуватин. Рентгеновское излучение при мощном импульсном разряде в ксеноне . . . . .                                                    | 795 |
| А. Н. Севченко и Г. П. Гуринович. Определение природы элементарного излучателя для несовпадающих по направлению осцилляторов поглощения и излучения . . . . . | 798 |
| Г. Д. Танцурев и В. Л. Тальрозе. Обращение температурной зависимости интенсивности осколочных линий в молекулярном масс-спектре . . . . .                     | 802 |
| В. М. Фридкин, Н. Т. Кашукеев и И. С. Желудев. К теории фотоэлектретов . . . . .                                                                              | 804 |

## ОКЕАНОЛОГИЯ

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| О. И. Мамаев. К вопросу о нулевой динамической поверхности и ее топографии в Южном океане . . . . . | 808 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В. С. Абрамов. О конденсации диалкилфосфористых кислот с производными карбоновых кислот . . . . .                                                                                    | 811 |
| Ю. А. Арбузов и Ю. А. Овчинников. Синтез 3-оксипирролидинов и 3-окситиофана . . . . .                                                                                                | 813 |
| М. И. Кабачник и Е. Н. Цветков. Метод синтеза эфиров алкилфосфинистых кислот . . . . .                                                                                               | 817 |
| Е. П. Михеев. Фотохлорирование этилтрихлорсилана в жидком состоянии . . . . .                                                                                                        | 821 |
| И. Н. Назаров, С. М. Макин и Б. К. Крупцов. Синтез этоксизопрена . . . . .                                                                                                           | 823 |
| О. А. Реутов и Г. М. Осталчук. Реакция изотопного обмена симметричных ртутноорганических соединений ароматического ряда с металлической ртутью, меченной $\text{Hg}^{203}$ . . . . . | 826 |

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман и Е. А. Стрельцова. Об антагонизме ионов при коагуляции лиофобных золей электролитами . . . . .                                             | 829 |
| К. В. Зотова и А. А. Трапезников. Сдвиговая прочность двусторонних пленок и поверхностных слоев в растворах сапонина . . . . .                                          | 833 |
| В. И. Касаточкин и А. Т. Каверов. Кинетика и механизм гомогенной графитации углерода . . . . .                                                                          | 837 |
| Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева и П. А. Ребиндер. Определение величины пересыщения в водной среде суспензий трехкальциевого алюмината и кинетики ее изменения . . . . . | 841 |
| Д. В. Сокольский и А. Б. Фасман. Зависимость скорости гидрирования от количества скелетного никелевого катализатора . . . . .                                           | 845 |
| М. А. Тимонова. Связь между структурой магниевых сплавов и его склонностью к коррозии под напряжением . . . . .                                                         | 848 |
| А. И. Шатенштейн и Е. Н. Звягинцева. О влиянии особенностей межмолекулярного взаимодействия на закономерности дейтерообмена . . . . .                                   | 852 |
| П. П. Шорыгин и З. С. Егорова. Влияние заместителей на свойства молекул монопроизводных бензола . . . . .                                                               | 856 |

## БИОХИМИЯ

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ж. А. Медведев. Радиоавтографическое изучение явлений адсорбции $\text{S}^{35}$ метионина белками цитоплазмы листьев ряда растений . . . . . | 860 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| И. Н. Плаксин и Г. А. Мясникова. Применение радиоактивного изотопа $\text{Cr}^{51}$ для изучения депрессии галенита и пирита при селективной флотации . . . . . | 864 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## ГЕОЛОГИЯ

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| А. Б. Вистелиус. К вопросу о характере допермского вулканизма в Западной Туркмении . . . . . | 867 |
| М. А. Романова. О возрасте магматических пород окрестностей г. Красноводска . . . . .        | 870 |

## ПЕТРОГРАФИЯ

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. В. Горлов и Г. Ф. Симонова. Закономерности размещения мусковита в пегматитах северо-западного Беломорья . . . . . | 874 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В. Ф. Горбенко. <i>Pseudospiroplectinata</i> — новый род фораминифер из верхнемеловых отложений северо-западного Донбасса . . . . .               | 879 |
| В. Б. Дубинин. Об ориентации головного конца у девонских пикногонов рода <i>Palaeoisopus</i> и положении их в системе <i>Arthropoda</i> . . . . . | 881 |
| А. И. Ляшенко. Новый род девонских брахиопод <i>Uchtospirifer</i> . . . . .                                                                       | 885 |



| ЭКОЛОГИЯ                                                                                                                                                  | Стр. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| В. Э. Беккер. О влиянии условий существования на развитие гонад и порционность икрометания у золотого карася ( <i>Carassius carassius</i> (L.)) . . . . . | 889  |
| П. К. Смирнов. Суточный цикл активности у мыши малютки ( <i>Micromys minutus</i> Pall.) . . . . .                                                         | 892  |

| МИКРОБИОЛОГИЯ                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. А. Красильников и В. В. Котелев. Качественное определение фосфатазной активности некоторых групп почвенных микроорганизмов . . . . . | 894 |
| Н. В. Поморцева. Образование органических кислот и альдегидов культурой <i>Pseudomonas pyocyanea</i> при окислении углеводов . . . . .  | 896 |

| МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ                                           |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| А. Н. Сладков. Полиморфизм спор у птериса критского . . . . . | 900 |

| ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| И. Ф. Беликов. Распределение продуктов фотосинтеза у сои при частичном удалении бобов и листьев . . . . .                    | 904 |
| Я. В. Пейве и А. Е. Крауя. Влияние микроэлементов на динамику окислительно-восстановительных ферментов в растениях . . . . . | 906 |

| ЗООЛОГИЯ                                                               |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| А. Н. Световидов. О черноморских видах рода <i>Scorpaena</i> . . . . . | 910 |

| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ                                                                                      |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В. А. Ермакова. Развитие сердечно-мышечной ткани плодов человека, пересаженной на место скелетной мышцы . . . . . | 914 |

| ФИЗИОЛОГИЯ                                                                                            |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Л. О. Зевальд. К вопросу о влиянии витамина $B_1$ на условнорефлекторную деятельность собак . . . . . | 917 |

# CONTENTS

| MATHEMATICS                                                                                                                                                        | Pages |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| N. I. Akhiezer and B. J. Levin. Inequalities for derivatives analagous to Bernstein's inequality . . . . .                                                         | 735   |
| R. R. Varshamov. The evaluation of signals in codes with correction of errors . . . . .                                                                            | 739   |
| A. A. Vasharin. The boundary properties of functions having a finite Dirichlet integral with a weight . . . . .                                                    | 742   |
| A. G. Vitushkin. The absolute $\epsilon$ -entropy of metric spaces . . . . .                                                                                       | 745   |
| A. A. Kubensky. Functional-closed spaces . . . . .                                                                                                                 | 748   |
| G. V. Kuzmina. Determination of the least radius of schlichtness for a certain class of analytical functions . . . . .                                             | 751   |
| V. G. Lemlein. The curvature tenzor and certain types of spaces symmetric or nearly symplectic connectivity . . . . .                                              | 755   |
| V. P. Mikhailov. Non-analytical solutions of Goursat's problem for a system of differential equations in two independent variables . . . . .                       | 759   |
| A. Haimovici. Some applications of F. Riesz's theorem . . . . .                                                                                                    | 763   |
| S. M. Chashechnikov. The theory of the field of local hypercones in $X_n$ . . . . .                                                                                | 765   |
| A. S. Schwarz. Homologies of spaces of closed curves . . . . .                                                                                                     | 769   |
| I. A. Ezrokhi. Functionals in the $C_{s_1, \dots, s_n}$ and $L^p_{s_1, \dots, s_n}$ spaces that are annuled on generalized polynomials in many variables . . . . . | 773   |

| FLUID MECHANICS                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| E. A. Krasilshchikova. Unsteady motions of wing of finite span in a compressible medium . . . . . | 777 |

| PHYSICS                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Kh. I. Amirkhanov, R. I. Bashirov, A. Z. Daibov and I. M. Tsidilkovsky. The influence of the phonon drag effect on thermomagnetic phenomena in bismuth selenide . . . . . | 781 |
|                                                                                                                                                                           | 731 |

|                                                                                                                                                                                                 | <i>Pages</i> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| V. Z. Blank and P. S. Isaev. Approximate dispersion relations for the scattering of nucleons on nucleons . . . . .                                                                              | 785          |
| N. N. Bogolubov, D. N. Zubarev and Yu. A. Tserkovnikov. On the phase transition theory . . . . .                                                                                                | 788          |
| A. A. Logunov. Dispersion relations for virtual processes . . . . .                                                                                                                             | 792          |
| I. M. Podgorny and S. A. Chuvatin. X-Ray emission in the case of a high-power pulsed discharge in xenon . . . . .                                                                               | 795          |
| A. N. Sevchenko and G. P. Gurinovich. The determination of the nature of elementary absorption and radiation oscillators when they do not coincide in direction . . . . .                       | 798          |
| G. D. Tantsyrev and V. L. Talroze. The reversion of the relation between fragment line intensity and temperature in the molecular mass spectrum . . . . .                                       | 802          |
| V. M. Fridkin, N. T. Kashukeev and I. S. Zheludev. On photoelectret theory . . . . .                                                                                                            | 804          |
| <br><i>OCEANOLOGY</i>                                                                                                                                                                           |              |
| O. I. Mamaev. On the problem of the zero dynamic surface and its topography in the Southern Ocean . . . . .                                                                                     | 808          |
| <br><i>CHEMISTRY</i>                                                                                                                                                                            |              |
| V. S. Abramov. The condensation of dialkylphosphorous acids with carboxylic acid derivatives . . . . .                                                                                          | 811          |
| Yu. A. Arbuzov and Yu. A. Ovchinnikov. The synthesis of 3-oxypyrrrolidine and 3-oxothiophane . . . . .                                                                                          | 813          |
| M. I. Kabachnik and E. N. Tsvetkov. A method for the synthesis of alkylphosphinic esters . . . . .                                                                                              | 817          |
| E. P. Mikheev. Photochlorination of ethylchlorosilane in the liquid state . . . .                                                                                                               | 821          |
| I. N. Nazarov, S. M. Makin and B. K. Kruptsov. The synthesis of ethoxyisoprene. . . . .                                                                                                         | 823          |
| O. A. Reutow and G. M. Ostapchuk. Isotopic exchange reaction between symmetric organomercuric compounds of the aromatic series and metallic mercury labelled by Hg <sup>203</sup> . . . . .     | 826          |
| <br><i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>                                                                                                                                                                   |              |
| Yu. M. Glazman, I. M. Dykman and E. A. Streltsova. The antagonism of ions in the coagulation of lyophobic sols by electrolytes . . . . .                                                        | 829          |
| K. V. Zotova and A. A. Trapeznikov. Shear strength of two-sided films and surface layers in saponin solutions . . . . .                                                                         | 833          |
| V. I. Kasatochkin and A. T. Kaverov. The kinetics and mechanism of homogeneous graphitization of carbon . . . . .                                                                               | 837          |
| E. E. Segalova, E. S. Solovieva and P. Rehbinder. Determination of the supersaturation value of tricalcium aluminate suspensions in a water medium, and the kinetics of its variation . . . . . | 841          |
| D. V. Sokolsky and A. B. Fasman. Rate of hydrogenation as dependent on the amount of catalyst . . . . .                                                                                         | 845          |
| M. A. Timonova. The relationship between the structure of some magnesium alloys and their liability to corrosion under stress . . . . .                                                         | 848          |
| A. I. Shatenstein and E. N. Zvyagintseva. The influence of some features in intramolecular interaction on the regularities observed in deuterium exchange . . . . .                             | 852          |
| P. P. Shorygin and Z. S. Egorova. The influence of substituents on the properties of the molecules of benzene monoderivatives . . . . .                                                         | 856          |
| <br><i>BIOCHEMISTRY</i>                                                                                                                                                                         |              |
| J. A. Medvedev. An autoradiographical investigation of S <sup>35</sup> methionine absorption by leaf proteins of some plants . . . . .                                                          | 860          |
| <br><i>CHEMICAL TECHNOLOGY</i>                                                                                                                                                                  |              |
| I. N. Plaksin and G. A. Myasnikova. The use of the Cr <sup>51</sup> radioactive isotope in studying the depression of galena and pyrite in selective flotation . . . . .                        | 864          |
| <br><i>GEOLOGY</i>                                                                                                                                                                              |              |
| A. B. Vistelius. On the problem of Pre-permian volcanism in West Turkmenia . . . .                                                                                                              | 867          |
| M. A. Romanova. On the age of magmatic rocks in the vicinity of Krasnovodsk . . . .                                                                                                             | 870          |
| <br><i>PETROGRAPHY</i>                                                                                                                                                                          |              |
| N. V. Gorlov and G. T. Simonova. The regularities of muscovite distribution in pegmatites of the North-Western White-Sea coast . . . . .                                                        | 874          |



|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. F. Gorbenko. Pseudospiroplectinata — a new genus of Foraminifera from Upper-Cretaceous deposits of the North-Western Donetz Basin . . . . .                        | 879 |
| V. B. Dubinin. On the orientation of the cephalic end in Devonian Pycnogonida of the genus Palaeoisopus, and their position within the system of Arthropoda . . . . . | 881 |
| A. I. Lyashenko. A new genus of Devonian Brachiopods Uchtospirifer . . . . .                                                                                          | 885 |

ECOLOGY

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. E. Becker. Development of gonads and amount of spawn in <i>Carassius carassius</i> (L.), as affected by living conditions . . . . . | 889 |
| P. K. Smirnov. The 24-hour cycle of activity of <i>Micromys minutus</i> Pall . . . . .                                                 | 892 |

MICROBIOLOGY

|                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| N. A. Krasilnikov and V. V. Kotelev. Qualitative determination of phosphatase activity in certain groups of soil microorganisms . . . . .                     | 894 |
| N. V. Pomortseva. The formation of organic acids and aldehydes by cultures of <i>Pseudomonas pyocyanea</i> in the case of oxidation of hydrocarbons . . . . . | 896 |

PLANT MORPHOLOGY

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A. N. Sladkov. The polymorphism of spores in <i>Pteris cretica</i> L. . . . . | 900 |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|

PLANT PHYSIOLOGY

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. F. Belikov. Distribution of photosynthesis products in <i>Soja hispida</i> in the case of partial removal of beans and leaves . . . . . | 904 |
| J. V. Peive and A. F. Krauia. The dynamics of redox enzymes in plants, as influenced by trace elements . . . . .                           | 906 |

ZOOLOGY

|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A. N. Svetovidov. On the Black Sea species of the genus <i>Scorpaena</i> . . . . . | 910 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. A. Ermakova. The development of cardiac muscle tissue of human embryos, transplanted in place of a skeletal muscle . . . . . | 914 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

PHYSIOLOGY

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L. O. Zevald. On the influence of vitamin B <sub>1</sub> upon the conditioned-reflexory activity in dogs . . . . . | 917 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### ПОПРАВКА

В статье «Электронный парамагнитный резонанс в некоторых хромароматических соединениях сандвичевого строения», помещенной в ДАН, т. 115, № 1, 1957 г., инициалы и фамилии авторов следует читать: Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин и Г. А. Домрачев.



Н. И. АХИЕЗЕР и Б. Я. ЛЕВИН

НЕРАВЕНСТВА ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ, АНАЛОГИЧНЫЕ  
НЕРАВЕНСТВУ С. Н. БЕРНШТЕЙНА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 20 VI 1957)

1. В предлагаемой статье мы рассматриваем некоторые классы аналитических функций в специальных областях (вообще говоря, многосвязных) и устанавливаем точные неравенства для производных от этих функций на границе области. Нашими неравенствами охватываются также неравенство С. Н. Бернштейна <sup>(1)</sup> для целых трансцендентных функций конечной степени и некоторые его обобщения. Излагаемые построения допускают довольно значительное развитие, на чем мы, однако, здесь не остановимся. Равным образом мы не остановимся на том, как можно перебросить мост от наших исследований к известным предложениям М. А. Лаврентьева <sup>(2)</sup> об изменении скорости потока на границе области течения при вариации этой границы.

2. Будем обозначать через  $E$  совершенное точечное множество на вещественной оси плоскости  $z$ , имеющее положительную гармоническую меру, а в остальном произвольное, и через  $G$  — плоскость  $z$ , из которой удалено множество  $E$ . Условимся далее называть областями типа  $A, B, C$  области, которые получаются соответственно из полуплоскости  $\operatorname{Im} \zeta > 0$ , квадранта  $\operatorname{Im} \zeta > 0, \operatorname{Re} \zeta > 0$  (или  $\operatorname{Re} \zeta < 0$ ) и полуполосы  $\operatorname{Im} \zeta > 0, \alpha < \operatorname{Re} \zeta < \beta$  ( $-\infty < \alpha < \beta < \infty$ ) с помощью конечного или бесконечного числа конечных прямолинейных разрезов, начинающихся на основании области и к нему перпендикулярных и могущих иметь предельные отрезки лишь на границе квадранта или полуполосы. При этом под основанием области мы понимаем ту часть ее границы, которая принадлежит вещественной оси.

Отправным пунктом наших построений является следующая теорема.

**Теорема 1.** *Верхняя полуплоскость  $\operatorname{Im} z > 0$  всегда может быть отображена конформно на некоторую область  $\Delta$  одного из типов  $A, B, C$  так, что множество  $E$  перейдет в основание области  $\Delta$ .*

Для доказательства этой теоремы мы рассматриваем несколько могущих здесь представиться случаев и в каждом из них даем конструкцию, которая приводит к определенной отображающей функции вместе с соответствующей областью отображения  $\Delta$ .

Всевозможные продолжения отображающей функции на область  $G$  с помощью принципа симметрии приводят к некоторой, вообще говоря, многозначной в  $G$  функции  $\varphi(z)$ . Мнимая часть этой функции  $v(z) = \operatorname{Im} \varphi(z)$  в области  $G$  однозначна и положительна, а на границе области  $G$  имеет в каждой точке предельное значение, равное 0. В силу самой конструкции отображающей функции получается следующая альтернатива: при любом положительном  $\delta < \pi/2$  справедливо либо асимптотическое равенство

$$\frac{v(z)}{y} \rightarrow 1 \quad (|z| \rightarrow \infty, \delta < \arg z < \pi - \delta), \quad (\alpha)$$

либо асимптотическое равенство

$$\frac{v(z)}{y} \rightarrow 0 \quad (|z| \rightarrow \infty, \delta < \arg z < \pi - \delta). \quad (\beta)$$

К этому нужно добавить, что в случае  $(\alpha)$  область отображения  $\Delta$  обязательно будет областью типа  $A$ . По  $\varphi(z)$  построим функцию  $\omega(z) = e^{-i\varphi(z)}$ , аналитическую в области  $G$  и, вообще говоря, многозначную; при этом модуль  $\omega(z)$  в  $G$  однозначен и больше 1, а в каждой точке границы  $G$  он равен 1.

3. Будем рассматривать в  $G$  любые аналитические, вообще говоря, многозначные функции. Для каждой такой функции  $f(z)$  мы полагаем

$$f^*(z) = \sup |f(z)|,$$

где супремум берется по всем значениям  $|f(z)|$  в точке  $z$ . Конечную или бесконечную величину

$$\overline{\lim}_{|z| \rightarrow \infty, z \in G} \frac{\ln f^*(z)}{|z|}$$

назовем степенью функции  $f(z)$  в  $G$  и выделим совокупность всех функций конечной степени, которой, между прочим, принадлежит и функция  $\omega(z)$ . Следующая теорема показывает, что  $\omega(z)$  в указанной совокупности играет роль особой мажоранты.

Теорема 2. Пусть  $f(z)$  — аналитическая функция конечной степени в  $G$ , удовлетворяющая двум условиям:

а) во всех точках множества  $E$  функция  $f(z)$  имеет предельные значения и они ограничены

$$|f(x)| \leq 1 \quad (x \in E);$$

б) любому  $\varepsilon > 0$  отвечает такое  $\delta > 0$ , что отношение

$$f^*(z) : [\omega(z)]^{\sigma + \varepsilon}$$

при некотором  $\sigma \geq 0$  стремится к нулю, если  $|z| \rightarrow \infty$ ,  $|\arg z \pm \frac{\pi}{2}| \leq \delta$ . В таком случае в каждой точке  $z \in G$ .

$$|f(z)| \leq [\omega(z)]^\sigma$$

и знак равенства в этом соотношении хотя бы в одной точке для хотя бы одного значения  $f(z)$  возможен лишь при

$$f(z) \equiv e^{i\gamma} [\omega(z)]^\sigma,$$

где  $\gamma$  — вещественная постоянная.

4. Теперь мы можем определить классы, назовем их  $K_\sigma$ , функций, о которых идет речь в самом начале статьи. Будем говорить, что функция  $f(z)$  принадлежит классу  $K_\sigma$  ( $\sigma \geq 0$ ), если  $f(z)$  есть функция конечной степени в  $G$ , удовлетворяющая условию а) теоремы 2, и если  $f(z)$  можно представить в виде линейной комбинации с комплексными коэффициентами двух функций, каждая из которых удовлетворяет условию б) упомянутой теоремы, а в точках  $E$  вещественна. Например, классу  $K_0$  принадлежит функция

$$c_1 \cos [\sigma \varphi(z)] + c_2 \sin [\sigma \varphi(z)],$$

если комплексные числа  $c_1, c_2$  удовлетворяют неравенству  $|c_1| + |c_2| \leq 1$ .

Если имеет место случай  $(\alpha)$  альтернативы и  $f(z)$  есть целая трансцендентная функция степени  $\leq \sigma$ , которая на  $E$  по модулю  $\leq 1$ , то она также принадлежит классу  $K_\sigma^*$ .

\* Можно показать, что класс  $K_0$  состоит лишь из постоянных.



Наше неравенство для производной выражается следующей теоремой.

**Теорема 3.** Пусть  $f(z)$  — функция класса  $K_\sigma$ , где  $\sigma > 0$ , если область отображения  $\Delta$  есть область типа  $A$  или  $B$ , и  $\sigma \geq \pi/\lambda$ , если  $\Delta$  есть область типа  $C$  и  $\lambda$  — ее ширина. В таком случае в каждой точке  $x \in E$ , где существуют  $f'(x)$  и  $\omega'(x)$ , имеет место неравенство

$$|f'(x)| \leq \sigma |\omega'(x)|,$$

которое является точным, как показывает функция

$$f_0(z) = c_1 [\omega(z)]^\sigma + c_2 [\omega(z)]^{-\sigma} \quad (|c_1| + |c_2| = 1).$$

Если множество  $E$  состоит лишь из отрезков, то совокупность экстремальных функций исчерпывается функциями вида  $f_0(z)$ .

5. Толчком для настоящей работы послужила недавняя статья Шэффера<sup>(3)</sup>, в которой рассматривается замкнутое множество  $E$  на вещественной оси, распределенное «равномерно» в том смысле, что каждый интервал какой-нибудь фиксированной длины содержит часть множества  $E$  меры большей, чем какое-нибудь фиксированное положительное число. Шэффер доказывает, что существует множество  $E^* \subset E$ , причем  $\text{mes}(E - E^*) = 0$ , и функция  $s(x)$  ( $x \in E^*$ ), для которых, какова бы ни была целая функция  $f(z)$  степени  $\leq \sigma$ , неравенство  $\sup_{x \in E} |f(x)| \leq 1$  влечет неравенство  $|f'(x)| \leq \sigma s(x)$  в каждой точке  $x \in E^*$ . Еще в 1916 г. подобного рода результат для тригонометрических сумм был установлен И. И. Приваловым<sup>(4)</sup>. Результаты А. Шэффера и И. И. Привалова из нашей теоремы 3 получаются в уточненной форме.

6. Применяя общую теорему 3 к частного вида множествам  $E$ , мы получаем ряд интересных частных предложений, некоторые из которых мы приведем. При этом, опуская выкладки и формулировки, мы выпишем лишь множество  $E$ , отображающую функцию, неравенство и экстремальный подкласс для каждого из рассматриваемых случаев.

1°.  $E$  — отрезок  $[-1, 1]$ ;  $\varphi(z) = i \ln(z + \sqrt{z^2 - 1})$ ,  $\lambda = \pi$ ,  $\sigma \geq 1$ ;

$$|f'(x)| \leq \frac{\sigma}{\sqrt{1-x^2}}; \quad f_0(z) = c_1 (z + \sqrt{z^2 - 1})^\sigma + c_2 (z - \sqrt{z^2 - 1})^\sigma$$

$$(|c_1| + |c_2| = 1).$$

Однозначными экстремальными функциями являются многочлены; они получаются при целом  $\sigma (= n)$  и имеют вид  $c \cos n \arccos z$  ( $|c| = 1$ ).

2°.  $E$  — полуось  $[0, \infty)$ ;  $\varphi(z) = \sqrt{z}$ ,  $\sigma > 0$ ;

$$|f'(x)| \leq \frac{\sigma}{2\sqrt{x}}; \quad f_0(z) = c_1 e^{i\sigma\sqrt{z}} + c_2 e^{-i\sigma\sqrt{z}} \quad (|c_1| + |c_2| = 1).$$

Целые функции порядка  $1/2$  входят в экстремальный подкласс при любом  $\sigma > 0$  и имеют вид  $c \cos(\sigma\sqrt{z})$  ( $|c| = 1$ ).

3°.  $E$  состоит из двух интервалов  $(-\infty, -1]$ ,  $[1, \infty)$ ;  $\varphi(z) = \sqrt{z^2 - 1}$ ,  $\sigma > 0$ ;

$$|f'(x)| \leq \sigma \left| \frac{x}{\sqrt{x^2 - 1}} \right|; \quad f_0(z) = c_1 e^{i\sigma\sqrt{z^2 - 1}} + c_2 e^{-i\sigma\sqrt{z^2 - 1}} \quad (|c_1| + |c_2| = 1).$$

Целые функции конечной степени входят в экстремальный подкласс при любом  $\sigma > 0$  и имеют вид  $c \cos(\sigma\sqrt{z^2 - 1})$  ( $|c| = 1$ ).

4°. Используя результат из 3° и некоторые специальные интерполяционные формулы, можно доказать следующий аналог неравенства

А. А. Маркова: если  $\sigma \geq \sqrt{3}$  и  $g(z)$  — целая функция степени  $\leq \sigma$ , для которой  $\sup_{x \in E} |g(x)| = 1$ , где  $E$  — такое же как и в 3°, то  $|g'(x)| \leq \sigma^2$  ( $x \in E$ ) и знак равенства достигается на функции  $c \cos(\sigma \sqrt{z^2 - 1})$  в точках  $x = \pm 1$  и только в этом случае.

5°.  $E$  состоит из двух интервалов  $[-1, \beta]$ ,  $[\alpha, 1]$  ( $-1 < \beta < \alpha < 1$ );

$$\varphi(z) = i \int_1^z \frac{(z-C) dz}{V(z^2-1)(z-\alpha)(z-\beta)}; \quad |f'(x)| \leq \sigma \frac{|x-C|}{V(1-x^2)(x-\alpha)(x-\beta)};$$

параметр  $C$  может быть выражен через эллиптические функции с помощью формул

$$k^2 = \frac{2(\alpha-\beta)}{(1+\alpha)(1-\beta)}; \quad \alpha = 2 \operatorname{sn}^2 a - 1 \quad (0 < a < K);$$

$$C = 1 - V(1+\alpha)(1-\beta) \frac{H'(a)}{H(a)}.$$

Однозначными экстремальными функциями являются многочлены: они получаются, если  $\sigma$  целое и  $a = \frac{m}{\sigma} K$  ( $m = 1, 2, \dots, \sigma - 1$ ), т. е. при выполнении некоторого соотношения между параметрами  $\alpha$  и  $\beta$ .

6°.  $E$  состоит из интервалов  $(-\infty, -1]$ ,  $[\beta, \alpha]$ ,  $[1, \infty)$  ( $-1 < \beta < \alpha < 1$ );

$$\varphi(z) = \int_1^z \frac{(z-\gamma)(z-\delta)}{V(z^2-1)(z-\alpha)(z-\beta)} dz; \quad |f'(x)| \leq \sigma \left| \frac{(x-\gamma)(x-\delta)}{V(x^2-1)(x-\alpha)(x-\beta)} \right|.$$

Параметры  $\gamma$  и  $\delta$  получаются с помощью формул

$$\gamma + \delta = \frac{\alpha + \beta}{2}; \quad -\frac{(1-\gamma)(1-\delta)}{(1+\alpha)(1-\beta)} = \frac{\pi}{4KK'} + \frac{1}{2} \frac{d^2}{da^2} \ln H(a);$$

$k$  и  $a$  вычисляются так же, как и в 5°. Однозначными экстремальными функциями являются целые функции конечной степени; они получаются лишь при  $\sigma = p, 2p, 3p, \dots$ , где  $p = K' \frac{dn a}{\operatorname{sn} a \operatorname{cn} a}$ .

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
20 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, статья № 22, 1952; 2, статья № 99, 1954.  
<sup>2</sup> М. А. Лаврентьев, Матем. сборн., 4 (46), в 3, 391 (1938). <sup>3</sup> A. C. Schaeffer, Duke Math. J., 20, № 77 (1953). <sup>4</sup> И. И. Привалов, Интеграл Коши, Саратов, 1916.



Р. Р. ВАРШАМОВ

# ОЦЕНКА ЧИСЛА СИГНАЛОВ В КОДАХ С КОРРЕКЦИЕЙ ОШИБОК

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 VI 1957)

Широкое распространение получили системы кодирования, где сигналами являются последовательности, состоящие из элементарных посылок двух видов. Такой сигнал может быть обозначен последовательностью единиц и нулей, например, в виде 1101001101. Совокупность  $D^n$  из  $N = 2^n$  последовательностей вида  $a = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ , где каждый знак  $a_i$  может принимать только два значения: 0 или 1, естественно рассматривать как векторное  $n$ -мерное пространство над полем  $D$  вычетов по модулю 2 (это поле состоит из двух элементов 0 и 1). В пространстве  $D^n$  естественно ввести норму  $|a|$ , равную числу единиц, входящих в последовательность  $a$ , а  $\rho(a', a'') = |a' - a''|$  считать расстоянием между элементами  $a'$  и  $a''$ .

Если сигналы передаются с ошибками и желательно эти ошибки корректировать, то для передачи сообщений используют не все  $N$  возможных сигналов  $a$ , а некоторое подмножество из  $M$  сигналов. Известно <sup>(1)</sup>, что для возможности исправления  $r$  ошибочных знаков необходимо и достаточно, чтобы попарные расстояния между используемыми сигналами были не меньше  $d = 2r + 1$ . В связи с этим возникает вопрос о том, при каких  $n$ ,  $r$  и  $M$  возможно среди  $N$  сигналов найти  $M$  сигналов с попарными расстояниями, не меньшими  $d$  \*. Помимо более специальных результатов, для этого известно <sup>(2)</sup> необходимое условие

$$M \leq \frac{N}{S_n^r} \quad (1)$$

и достаточное условие

$$M \leq \frac{N}{S_n^{d-1}}, \quad (2)$$

где 
$$S_n^q = 1 + C_n^1 + \dots + C_n^q, \quad C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!}.$$

Если сигналы  $a$  используются для передачи сообщений  $b = (b_1, b_2, \dots, b_m)$  из  $D^m$ , то  $M = 2^m$ .

Полагая  $n = m + k$ , можно для этого специального случая записать условия (1) и (2) в виде

$$S_n^r \leq 2^k, \quad (1a)$$

$$S_n^{d-1} \leq 2^k. \quad (2a)$$

Основной результат, который будет далее доказан, заключается в том, что достаточное условие (2a) может быть ослаблено следующим образом:

$$S_{n-1}^{d-2} = S_k^0 C_{m-1}^{d-2} + S_k^1 C_{m-1}^{d-3} + \dots + S_k^{d-3} C_{m-1}^1 + S_k^{d-2} C_{m-1}^0 < 2^k. \quad (3)$$

\* Эту задачу можно ставить и при четном  $d$ , но случай четного  $d$  тривиально сводится к случаю нечетного  $d$ . У нас все время  $d = 2r + 1$  нечетно.





Если  $|b| \geq d$ , то  $|a| \geq d$ . Если  $|b| < d$ , то  $c$  является суммой  $|b|$  векторов  $c^q$ , отличных от нуля, и, в силу условий (5),  $|c| \geq d - |b|$ , т. е.  $|a| \geq d$ . Этим заканчивается доказательство того, что расстояние двух элементов из  $A$  не может быть меньше  $d$ .

Условия (1a), (2a) и (3) позволяют получить оценки снизу и сверху для минимального числа  $k_d(m)$  дополнительных знаков, позволяющих передавать сообщения из  $m$  знаков сигналами с попарными расстояниями  $\geq d$ , т. е. с возможностью корректировки  $r$  ошибок. Легко установить, что оценка снизу, соответствующая (1a), имеет вид

$$k_d(m) \geq \underline{k}_d^a(m) \sim r \log_2 m; \quad (7)$$

оценки же сверху, получающиеся из (2a) и (3), имеют, соответственно, вид:

$$k_d(m) \leq \bar{k}_d^a(m) \sim (d-1) \log_2 m, \quad (8)$$

$$k_d(m) \leq \bar{k}_d(m) \sim (d-2) \log_2 m, \quad (9)$$

где  $f \sim g$  обозначает  $f: g \rightarrow 1$ .

Поступило  
10 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Харькович, Очерки общей теории связи, М., 1955. <sup>2</sup> R. W. Hamming, Bell Syst. Techn. J., 29, 2, 147 (1950).

А. А. ВАШАРИН

# ГРАНИЧНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИЙ, ИМЕЮЩИХ КОНЕЧНЫЙ ИНТЕГРАЛ ДИРИХЛЕ С ВЕСОМ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 17 V 1957)

1. Пусть задана область  $\Omega(x, y)$  двух переменных, ограниченная достаточно гладкой границей  $\Gamma$ . На  $\Omega$  определена положительная функция  $\sigma(x, y)$ ,  $2k$  раз непрерывно дифференцируемая, подчиненная условию

$$c_1 \rho(x, y) \leq \sigma(x, y) \leq c_2 \rho(x, y),$$

где  $\rho(x, y)$  — расстояние точки  $(x, y)$  до границы  $\Gamma$  по нормали и  $c_1, c_2$  — положительные постоянные, не зависящие от  $x, y$ .

Будем говорить, что функция  $f(x, y) \in W_{2(\alpha)}^k$ , если она имеет на  $\Omega$  обобщенные в смысле С. Л. Соболева производные до порядка  $k$  и

$$D_\alpha^k(f) = \iint_\Omega \left[ \sum_{\beta_1 + \beta_2 = k} \frac{k!}{\beta_1! \beta_2!} \left( \frac{\partial^k f}{\partial x^{\beta_1} \partial y^{\beta_2}} \right)^2 \right] \sigma^\alpha dx dy < \infty, \quad (1)$$

где  $0 \leq \alpha < 1$  ( $k = 1, 2, \dots$ ). В дальнейшем под  $f|_\Gamma = \varphi(s)$  будем понимать функцию, для которой имеет место сходимость

$$f|_{\Gamma_h} = \varphi(s) \rightarrow \varphi(s)$$

в среднем, где  $\Gamma_h$  — граница области  $\Omega_h$  — совокупности тех точек области  $\Omega$ , расстояние которых до  $\Gamma$  не меньше  $h$ .

Будем считать, по определению, что  $2\pi$ -периодическая функция  $\varphi(s)$  принадлежит классу  $A_l$  ( $l$  целое), если она имеет абсолютно непрерывные производные до порядка  $l-1$  и если производная порядка  $l$  принадлежит  $L_2$  и удовлетворяет условию

$$I_h[\varphi^l(s)] = \int_0^\delta \int_0^{2\pi} \frac{|\varphi^l(s+h) - \varphi^l(s)|^2}{h^{2-\alpha}} ds dh < \infty,$$

где  $\delta > 0$  и произвольно. Классы  $A_l$  были рассмотрены П. Л. Ульяновым<sup>(6)</sup> и при  $\alpha = 0$  — В. М. Бабицем и Л. Н. Слободецким<sup>(7)</sup>. Настоящая заметка посвящена установлению необходимых и достаточных условий конечности интеграла (1). Наши результаты обобщают соответствующие результаты С. М. Никольского<sup>(3)</sup>, В. М. Бабича, Л. Н. Слабодецкого<sup>(7)</sup> и Л. Д. Кудрявцева<sup>(4)</sup>.

Теорема 1. А. Если  $f \in W_{2(\alpha)}^k$ , то функции

$$\frac{\partial^\lambda f}{\partial n^\lambda} \Big|_\Gamma = \varphi_\lambda(s) \quad (\lambda = 0, 1, \dots, k-1) \quad (2)$$

принадлежат соответственно классам  $A_{k-\lambda-1}^\alpha$  ( $n$  — внутренняя нормаль к  $\Gamma$ ).



Б. Наоборот, если на  $\Gamma$  задана система функций  $\varphi_\lambda(s)$  ( $\lambda = 0, 1, \dots, k-1$ ), принадлежащих соответственно классам  $A_{k-\lambda-1}^\alpha$ , то на  $\Omega$  можно построить функцию  $f(x, y) \in W_{2(\alpha)}^k$ , удовлетворяющую условиям (2).

При  $\alpha = 0$  это результат В. М. Бабица и Л. Н. Слободецкого (7); при  $\alpha > 0$  этот результат несколько усиливает соответствующий результат Л. Д. Кудрявцева (4).

2. Проведем вкратце ход доказательства. Пусть задана функция  $f(x, y) \in W_{2(\alpha)}^k$ . Тогда нетрудно установить, что  $\partial^{k-1}f / \partial n^{k-1}|_\Gamma = \varphi_{k-1}(s) \in L_2$ . Применяя затем теоремы вложения С. Л. Соболева, можно утверждать, что функции  $\varphi_\lambda(s)$  ( $\lambda = 0, 1, \dots, k-1$ ) в равенствах (2) имеют смысл.

Рассмотрим множество  $W_{2(\alpha)}^k(f)$  функций  $\{\psi(x, y)\}$ , удовлетворяющих равенствам (2) и принадлежащих к  $W_{2(\alpha)}^k$ . Оно не пусто, так как к нему принадлежит  $f(x, y)$ . Положим

$$\inf_{\psi \in W_{2(\alpha)}^k(f)} D_\alpha^k(\psi) = d \geq 0,$$

и пусть  $\{\psi_m(x, y)\}$  — минимизирующая последовательность, для которой  $\lim_{m \rightarrow \infty} D_\alpha^k(\psi_m) = d$ .

**Лемма.** Если  $\psi \in W_{2(\alpha)}^k(f)$ , то

$$\left\| \frac{\partial^l \psi}{\partial x^\beta \partial y^{l-\beta}} \right\|_{L_2(\Omega)}^2 \leq C \left\{ D_\alpha^k(\psi) + \sum_{j=l}^{k-1} \left\| \frac{\partial^j \psi}{\partial n^j} \right\|_{L_2(\Gamma)}^2 \right\}, \quad (3)$$

где  $C$  — не зависящая от  $\psi(x, y)$  постоянная,  $l = 0, 1, \dots, k-1$ .

На основании этой леммы обычным путем устанавливается, что функции  $\psi_m(x, y)$  минимизирующей последовательности сходятся в смысле  $L_2(\Omega)$  вместе со своими частными производными до порядка  $k$  включительно к некоторой функции  $u(x, y) \in W_{2(\alpha)}^k(f)$  и  $D_\alpha^k(u) = d$ . Отсюда следует, что предельная функция  $u(x, y)$  является обобщенным решением уравнения

$$L(u) = \sum_{\beta_1 + \beta_2 = k} \frac{k!}{\beta_1! \beta_2!} \frac{\partial^k}{\partial x^{\beta_1} \partial y^{\beta_2}} \left( \sigma^\alpha \frac{\partial^k u}{\partial x^{\beta_1} \partial y^{\beta_2}} \right) = 0 \quad (4)$$

при краевом условии (2). Следуя в общем схеме С. Л. Соболева (1), далее устанавливаем, что предельная функция  $u(x, y)$  является  $2k$  раз непрерывно дифференцируемой внутри области  $\Omega$  и тем самым является обычным решением уравнения, и притом единственным в классе  $W_{2(\alpha)}^k$ .

Пусть теперь в интеграле (1)  $k = 1$ ,  $\Omega$  — круг единичного радиуса с центром в начале координат и  $\sigma(x, y) \equiv 1 - \rho(x, y)$ , где  $\rho(x, y) \equiv (x^2 + y^2)^{1/2}$ . В этом случае функция  $u(x, y)$ , решающая вариационную задачу, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \rho (1 - \rho)^\alpha \frac{\partial u}{\partial \rho} \right] + \frac{(1 - \rho)^\alpha}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} = 0 \quad (5)$$

и краевому условию

$$u(1, \theta) = f(1, \theta) = \varphi(\theta), \quad (6)$$

причем решение единственно и может быть представлено в виде

$$u(\rho, \theta) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( \rho^n + \sum_{k=1}^{\infty} c_{kn} \rho^{k+n} \right) (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta) \right],$$

где

$$c_{kn} = \prod_{j=1}^k \frac{[(j+n-1)(j+n-1+\alpha)-n^2]}{[(j+n)^2-n^2]},$$

$a_n$  и  $b_n$  подбираются из краевого условия (6). Для  $c_{kn}$  справедливо

$$c' n^{\alpha/2} \leq \sum_{k=1}^{\infty} c_{kn} \leq c'' n^{\alpha/2},$$

где  $c'$  и  $c''$  не зависят от  $n$ .

Отсюда следует

$$m_1 \sum_{n=1}^{\infty} n^{1-\alpha} (c_n^2 + d_n^2) \leq D_{\alpha}(u) \leq m_2 \sum_{n=1}^{\infty} n^{1-\alpha} (c_n^2 + d_n^2), \quad (7)$$

где  $c_n$  и  $d_n$  — коэффициенты Фурье функции  $\varphi(\theta)$ ;  $m_1$  и  $m_2$  — постоянные. С другой стороны, имеет место неравенство

$$k_1 I_h(\varphi) \leq \sum_{n=1}^{\infty} n^{1-\alpha} (c_n^2 + d_n^2) \leq k_2 I_h(\varphi), \quad (8)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  не зависят от  $n$ . Поэтому из условий (1), (7), (8) следует, что  $\varphi(\theta) \in A_0^{\alpha}$ . Таким образом, теорема для круга доказана.

Если теперь задана функция  $f(x, y) \in W_{2(\alpha)}^1$  на  $\Omega(x, y)$ , где  $\Omega(x, y)$  — произвольная область, ограниченная достаточно гладкой границей, то малую часть этой области, примыкающую к достаточно малой дуге границы  $\Gamma$ , при помощи непрерывно дифференцируемого достаточно число раз преобразования можно отобразить на полукруг так, что граничные значения останутся прежними и класс, к которому принадлежит функция, сохранится. Затем эту функцию можно продолжить с сохранением класса на весь круг, и, применив доказанное для круга, получить требуемые теоремой условия на граничную функцию пока для достаточно малой, но произвольной дуги  $\Gamma$  области  $\Omega$ . Переход ко всей  $\Gamma$  тривиально осуществляется при помощи теоремы Гейне — Бореля. Переход от  $k=1$  к произвольному  $k$  производится по индукции. Достаточное условие теоремы сводится к установлению возможности нужного продолжения граничных значений в достаточно малую окрестность произвольной точки границы  $\Gamma$ . Затем рассуждения проводятся, как у С. М. Никольского (см. <sup>(2)</sup>, стр. 317).

Из изложенного следует:

**Теорема 2.** При условиях теоремы 1, наложенных на функции  $\varphi_{\lambda}(s)$  существует в области  $\Omega$  и притом единственная в классе  $W_{2(\alpha)}^h$  функция  $u(x, y)$ , удовлетворяющая дифференциальному уравнению (4) и граничным условиям (2).

В самом деле, из условий Б теоремы 1 вытекает существование допустимой для вариационной задачи функции  $f \in W_{2(\alpha)}^h$  и выполнение условий (2). Далее следует повторить начало доказательства теоремы 1А.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
16 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>2</sup> С. М. Никольский, Матем. сборн., 33(75), 261 (1953). <sup>3</sup> С. М. Никольский, Матем. сборн., 35(77), 247 (1954). <sup>4</sup> Л. Д. Кудрявцев, ДАН, 108, № 1 (1956). <sup>5</sup> М. И. Вишик, Матем. сборн., 25(67), 189 (1949). <sup>6</sup> П. Л. Ульянов, Усп. матем. наук, 8, № 6 (5), 133 (1953). <sup>7</sup> В. М. Бабищ, Л. Н. Слободецкий, ДАН, 106, № 4, 604 (1956).



А. Г. ВИТУШКИН

## АБСОЛЮТНАЯ $\epsilon$ -ЭНТРОПИЯ МЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 19 X 1957)

Заметка посвящается усовершенствованию определений А. Н. Колмогорова  $\epsilon$ -энтропии метрического пространства<sup>(1)</sup> и оценке  $\epsilon$ -энтропии для некоторых классов функций.

Определение 1. Пусть  $F$  — компактное метрическое пространство, а  $\Phi$  — его метрическое расширение, т. е. такое пространство, которое содержит  $F$  своим подмножеством и имеет на нем тождественную с  $F$  метрику. Обозначим через  $N_\epsilon^\Phi(F)$  число элементов минимального (в смысле числа элементов) подмножества из  $\Phi$ , аппроксимирующего  $F$  с точностью до  $\epsilon$ .

Число  $H_\epsilon^\Phi(F) = \log N_\epsilon^\Phi(F)$  называется  $\epsilon$ -энтропией пространства  $F$  относительно  $\Phi$  или просто относительной  $\epsilon$ -энтропией пространства  $F^*$ .

Определение 2. Обозначим через  $N_\epsilon(F)$  число множеств, участвующих в наиболее экономном покрытии пространства  $\Phi$  его подмножествами диаметра не более, чем  $2\epsilon$ . Число  $H_\epsilon(F) = \log N_\epsilon(F)$  называется абсолютной  $\epsilon$ -энтропией пространства  $F$ .

Название абсолютной  $\epsilon$ -энтропии оправдывается следующим фактом:

Теорема 1. Для всякого компактного метрического пространства  $F$  и всякого  $\epsilon > 0$  величина  $H_\epsilon(F)$  совпадает с нижней гранью величины  $N_\epsilon^\Phi(F)$  по всевозможным метрическим расширениям  $\Phi$  пространства  $F$ , т. е.

$$H_\epsilon(F) = \inf_{\Phi \supset F} H_\epsilon^\Phi(F).$$

Оказывается, что упомянутая в теореме 1 нижняя грань достигается, и наилучшим в этом смысле метрическим расширением для всякого компактного пространства  $F$  является пространство  $C$  функций, непрерывных на отрезке  $[0 \leq x \leq 1]$ . Это легко получается из теоремы Банаха — Мазура о возможности изометрического вложения в  $C$  всякого сепарабельного метрического пространства и следующей леммы В. Д. Ерохина:

Лемма 1. Для всякого компактного подмножества пространства  $C$  диаметра  $2r$  можно указать элемент того же пространства  $C$ , удаленный от каждой точки рассматриваемого подмножества не более чем на  $r$ .

В терминах приведенных определений удастся указать уже не только порядок для нижней грани объема таблиц, но и точное значение нижней грани этой величины.

Теорема 2. Пусть  $f$  — элемент некоторого метрического пространства  $F$ , а  $T(f)$  — таблица этого элемента, восстанавливающая некоторый элемент  $\varphi$  из метрического расширения  $\Phi$  пространства  $F$ , удаленный от  $f$  не более, чем на  $\epsilon$ . Тогда

$$P[T(f)] \geq H_\epsilon^\Phi(F)$$

\* Всюду ниже будет иметься в виду логарифм при основании 2. В обозначениях А. Н. Колмогорова наше  $H_\epsilon^F(F)$  есть  $J_F^A(\epsilon)$ , а наше  $H_\epsilon(F)$  есть  $J_F^C(2\epsilon)$ .

и существует такой способ составления таблицы  $T(f)$ , что

$$P[T(f)] \leq H_{\varepsilon}^{\Phi}(F) + 1,$$

где  $P[T(f)]$  — объем таблицы  $T(f)$ , т. е. общее число двоичных разрядов, необходимое для записи всех параметров таблицы.

Теорема 3. Объем всякой таблицы (см. теорему 2), восстанавливающей  $f \in F$  с точностью до  $\varepsilon$ , должен быть не менее  $H_{\varepsilon}(F)$ . При этом указанная оценка достижима.

Таким образом, оценка объема таблицы сводится к вычислению абсолютной энтропии соответствующего пространства.

Обозначения.  $E_n^z$  — пространство  $n$  комплексных переменных  $(z_1, z_2, \dots, z_n)$  ( $z_k = x_k + iy_k$ );  $E_n^x$  — пространство переменных  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ;  $\mathcal{D}_{\rho_k}^{a_k, b_k}$  — область плоскости  $z_k$ , ограниченная эллипсом с полусуммой осей  $\rho_k$  и с фокусами в точках  $x_k = a_k$ ,  $x_k = b_k$ ;  $\mathcal{D}_{\rho}^{a, b} = \mathcal{D}_{\rho_1}^{a_1, b_1} \times \dots \times \mathcal{D}_{\rho_n}^{a_n, b_n}$ ;  $I_n^{a, b}$  — параллелепипед ( $a_k \leq x_k \leq b_k$ ) ( $k = 1, 2, \dots, n$ );  $P_d$  — полосу ( $-d_k \leq y_k \leq d_k$ );  $P_d = P_{d_1} \times P_{d_2} \times \dots \times P_{d_n}$ ;  $B_{\rho_k}^r$  — кольцо ( $r_k \leq |z_k| \leq \rho_k$ );  $B_{\rho}^r = B_{\rho_1}^{r_1} \times B_{\rho_2}^{r_2} \times \dots \times B_{\rho_n}^{r_n}$ ;  $F_{\rho, c}^r$  — пространство всех комплексных аналитических в  $B_{\rho}^{r''}$  функций, модуль которых в  $B_{\rho}^{r''}$  ограничен константой  $c$ ;  $F_{d, c, 2\pi}$  — пространство вещественных  $2\pi$ -периодических аналитических в  $E_n^x$  функций, аналитические продолжения которых в  $P_d$  ограничены константой  $c$ ;  $F_{\rho, c}^{a, b}$  — пространство вещественных аналитических на  $I_n^{a, b}$  функций, продолжения которых в  $\mathcal{D}_{\rho}^{a, b}$  ограничены константой  $c$ ;  $F_s^{\sigma, c}$  — пространство целых функций  $n$  комплексных переменных порядка  $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$  типа  $s = (s_1, s_2, \dots, s_n)$  ( $\sigma_k > 0, s_k > 0$ ), т. е. таких функций, рост которых ограничивается неравенством

$$|f(z_1, z_2, \dots, z_n)| \leq c \prod_{k=1}^n \exp(\sigma_k |z_k|^{s_k}).$$

В качестве нормы в этих пространствах принимается максимум модуль функции на множествах  $B_{\rho}^{r'}$ ,  $E_n^x$ ,  $I_n^{a, b}$  и  $B_{\rho}^0$  (соответственно). Справедливы следующие соотношения\*:

$$\begin{aligned} (H_{\varepsilon}(F_{\rho, c}^r) = \frac{2}{(n+1)!} \prod_{k=1}^n \left( \frac{1}{\log \frac{\rho_k''}{\rho_k'}} + \frac{1}{\log \frac{r_k'}{r_k''}} \right) \left( \log \frac{c}{\varepsilon} \right)^{n+1} + \\ + O \left[ \left( \log \frac{1}{\varepsilon} \right)^n \log \log \frac{1}{\varepsilon} \right]; \end{aligned} \quad (1)$$

$$H_{\varepsilon}(F_{d, c, 2\pi}) = \frac{2^n}{(n+1)! (\log e)^n} \prod_{k=1}^n \frac{1}{d_k} \left( \log \frac{c}{\varepsilon} \right)^{n+1} + O \left[ \left( \log \frac{1}{\varepsilon} \right)^n \log \log \frac{1}{\varepsilon} \right]; \quad (2)$$

\* Соотношения (1)–(3) являются уточнениями оценки II из заметки А. Н. Колмогорова (1), а соотношение (4) в случае  $n = 1$  — уточнением оценки

$$H_{\varepsilon}(F_s^{\sigma, c}) \asymp \frac{\left( \log \frac{1}{\varepsilon} \right)^2}{\log \log \frac{1}{\varepsilon}}$$

из заметки В. М. Тихомирова (2).



$$H_{\varepsilon}(F_{\rho, c}^{a, b}) = \frac{1}{(n+1)!} \prod_{k=1}^n \frac{1}{\log\left(\frac{2}{b_k - a_k} \rho_k\right)} \left(\log \frac{c}{\varepsilon}\right)^{n+1} + \\ + O\left[\left(\log \frac{1}{\varepsilon}\right)^n \log \log \frac{1}{\varepsilon}\right]; \quad (3)$$

$$H_{\varepsilon}(F_s^{\alpha, c}) = \frac{2}{(n+1)!} \prod_{k=1}^n s_k \frac{\left(\log \frac{c}{\varepsilon}\right)^{n+1}}{\left(\log \log \frac{c}{\varepsilon}\right)^n} + o\left[\frac{\left(\log \frac{1}{\varepsilon}\right)^{n+1}}{\left(\log \log \frac{1}{\varepsilon}\right)^n}\right]. \quad (4)$$

Эти оценки легко получаются при подсчете общего количества двоичных разрядов, необходимых для достаточно точного запоминания коэффициентов многочлена, наилучшим образом приближающего функцию того или другого семейства.

Поступило  
1 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Колмогоров, ДАН, 108, № 3 (1956). <sup>2</sup> В. М. Тихомиров, ДАН, 117, № 2 (1957).

А. А. КУБЕНСКИЙ

# О ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМКНУТЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 20 VI 1957)

Вполне регулярное пространство  $P$  называется функционально-замкнутым, если для всякого отличного от  $P$  расширения  $\tilde{P}$  пространства  $P$  существует определенная на  $P$  непрерывная действительная функция, не продолжаемая \* на  $\tilde{P}$ . Такие пространства под названием  $Q$ -пространств впервые рассмотрены Хьюиттом (1).

Назовем расширение  $\tilde{P}$  пространства \*\*  $P$  правильным, если всякую определенную на  $P$  непрерывную функцию можно непрерывно продолжить на расширение  $\tilde{P}$ . Назовем нуль-множеством функции  $f$ , определенной на пространстве  $P$ , полный прообраз  $f^{-1}(0)$  числа 0, а нуль-множеством пространства  $P$  — множество, являющееся нуль-множеством некоторой функции.

Лемма 1. Пусть  $\tilde{P}$  — правильное расширение пространства  $P$ ; для любой непрерывной функции  $f$ , определенной на пространстве  $P$ , ее продолжение имеет своим нуль-множеством замыкание в  $\tilde{P}$  нуль-множества функции  $f$ .

Теорема 1. Для того чтобы расширение  $\tilde{P}$  пространства  $P$  было правильным, необходимо, чтобы замыкание пересечения любой счетной последовательности нуль-множеств пространства  $P$  совпадало с пересечением их замыканий в  $\tilde{P}$ , и достаточно, чтобы для любой счетной последовательности нуль-множеств с пустым пересечением последовательность замыканий этих множеств в  $\tilde{P}$  также имела пустое пересечение.

Доказательство. Необходимость. Пусть  $\{f_i\}$  — счетное множество непрерывных функций, определенных на  $P$ , и пусть всюду  $|f_i| \leq 1/2^i$ . Тогда функция  $\varphi = \sum_{i=1}^{\infty} f_i$  непрерывна, а пересечение нуль-множеств  $N(f_i)$  функций  $f_i$  является ее нуль-множеством. Из леммы 1 получаем  $\tilde{P}[\bigcap_i N(f_i)] = \bigcap_i \tilde{P}[N(f_i)]$ , ч. т. д.

Достаточность. Пусть  $I$  — числовая прямая. Каждой точке  $x$  из  $\tilde{P} \setminus P$  поставим в соответствие семейство  $\mathfrak{B}(x)$  всех таких нуль-множеств  $F$  пространства  $P$ , что  $x \in \tilde{P}[F]$ . Для любой непрерывной функции  $f$ , определенной на  $P$ , и для любой точки  $x$  из  $\tilde{P} \setminus P$  положим  $\tilde{f}(x) = \bigcap_{F \in \mathfrak{B}(x)} I[f(F)]$ .

Оказывается, так определенное продолжение функции  $f$  непрерывно на  $P$ . Теорема доказана.

\* Говорят, что функция  $f$ , определенная на пространстве  $P$ , непрерывно продолжаема на пространство  $S \supset P$ , если существует непрерывная функция  $\tilde{f}$ , определенная на  $S$ , тождественно равная  $f$  на  $P$ . Функцию  $\tilde{f}$  называют продолжением функции  $f$ .

\*\* Под пространством условимся всюду понимать вполне регулярное пространство.



Назовем непустое максимальное центрированное семейство нуль-множеств пространства  $P$  совершенным, если пересечение любого счетного его подсемейства не пусто. Расширение  $\tilde{P}$  пространства  $P$  назовем  $\mathfrak{A}$ -расширением, если: 1)  $\tilde{P}$  является правильным расширением пространства  $P$ ; 2)  $\tilde{P}$  функционально-замкнуто.

Для каждого пространства  $P$  обозначим через  $\Omega(P)$  семейство всех совершенных семейств этого пространства, имеющих пустое пересечение. Для каждого нуль-множества  $F$  пространства  $P$  обозначим через  $\tau(F)$  множество, состоящее из всех точек этого множества  $F$  и всех совершенных семейств из  $\Omega(P)$ , содержащих множество  $F$  в качестве элемента.

**Теорема 2.** *Множество  $\mathfrak{A}P$ , состоящее из всех точек пространства  $P$  и из всех элементов семейства  $\Omega(P)$ , оказывается  $\mathfrak{A}$ -расширением пространства  $P$ , если определить в нем топологию, считая замкнутыми множествами всевозможные пересечения множеств вида  $\tau(F)$ .*

**Доказательство.** То, что так полученное расширение  $\mathfrak{A}P$  пространства  $P$  является правильным, вытекает непосредственно из теоремы 1. Функциональная замкнутость расширения  $\mathfrak{A}P$  непосредственно вытекает из достаточности следующего (принадлежащего Хьюитту <sup>(1)</sup>) условия функциональной замкнутости:

**Теорема 3.** *Для того чтобы пространство  $P$  было функционально-замкнутым, необходимо и достаточно, чтобы всякое совершенное семейство пространства  $P$  имело непустое пересечение.*

**Доказательство.** Достаточность приведенного условия следует снова из теоремы 1, если заметить предварительно, что для всякой точки  $x$  из  $\tilde{P} \setminus P$ , где  $\tilde{P}$  — произвольное правильное расширение пространства  $P$ , семейство  $\mathfrak{B}(x)$  является непустым максимальным центрированным семейством нуль-множеств пространства  $P$ . Необходимость условия непосредственно вытекает из теоремы 2.

Из теоремы 3 непосредственно следует:

**Теорема 4.** *Для всякого пространства  $P$  существует единственное (с точностью до топологического отображения, тождественного на  $P$ )  $\mathfrak{A}$ -расширение.*

Далее выясняется связь между понятием функциональной замкнутости и топологической полноты в смысле Дьедонне <sup>(2)</sup>. Это последнее основано на понятии равномерного пространства и равномерной структуры в смысле А. Вейля <sup>(3)</sup>. В наших целях удобнее пользоваться определением равномерной структуры как некоторой системы покрытий, эквивалентным первоначальному <sup>(4)</sup>, так как нужен следующий найденный Ю. М. Смирновым критерий полноты равномерного пространства:

Система  $\xi$  множеств пространства  $P_\Sigma$  со структурой покрытий  $\Sigma$  называется  $\Sigma$ -системой, если для всякого покрытия  $\gamma$  структуры  $\Sigma$  найдется в системе  $\xi$  множество  $A$ , содержащееся в некотором элементе покрытия  $\gamma$ . Пространство  $P$  полно относительно структуры  $\Sigma$  (т. е. равномерное пространство  $P_\Sigma$  полно) тогда и только тогда, когда всякая центрированная замкнутая  $\Sigma$ -система имеет непустое пересечение <sup>(5)</sup>, стр. 431).

Рассмотрим следующие системы покрытий пространства  $P$ :  $\sigma_0$  — система счетных открытых нормальных\* локально-конечных покрытий;  $\sigma'_0$  — система счетных открытых нормальных покрытий;  $\sigma_1$  — система открытых нормальных локально-конечных покрытий. Каждая из рассмотренных систем порождает систему  $\Sigma_0$ , соответственно  $\Sigma'_0$  и  $\Sigma_1$ , состоящую по определению из всех тех покрытий пространства  $P$ , в каж-

\* Покрытие  $\gamma$ , состоящее из множеств  $G_\lambda$  пространства  $P$ , называется нормальным, если к каждому  $G_\lambda$  можно подобрать такое множество  $A_\lambda \subseteq G_\lambda$ , функционально отделимое от  $P \setminus G_\lambda$ , что  $\bigcup_\lambda A_\lambda = P$ .

дое из которых можно вписать некоторое покрытие рассматриваемой системы.

Лемма 2. Системы  $\Sigma_0$ ,  $\Sigma'_0$  и  $\Sigma_1$  являются равномерными структурами пространства  $P$ , причем  $\Sigma_0 = \Sigma'_0$ .

Теорема 5. Всякое функционально-замкнутое пространство  $P$  полно относительно структуры  $\Sigma_1$ .

Доказательство основывается на том, что если равномерное пространство  $P_{\Sigma_1}$  не полно, то пространство его пополнения оказывается правильным расширением пространства  $P$ , отличным от самого  $P$ .

Теорема 6. Всякое полное относительно структуры  $\Sigma_0$  пространство функционально-замкнуто.

Доказательство. Пусть  $\xi$  — совершенное семейство пространства  $P$ , полного относительно структуры  $\Sigma_0$ . Так как  $\xi$  оказывается центрированной замкнутой  $\Sigma$ -системой, то его пересечение не пусто в силу приведенного критерия полноты Ю. М. Смирнова. По теореме 3 пространство  $P$  функционально-замкнуто, что и требовалось доказать.

Теорема 7. Для того чтобы пространство было функционально-замкнутым, необходимо и достаточно, чтобы оно было полно относительно структуры  $\Sigma_0$ .

Назовем кардинальное число  $m$   $F$ -регулярным, если дискретное пространство мощности  $m$  функционально замкнуто.

Теорема 8. Всякое нормальное пространство  $F$ -регулярной мощности, полное относительно структуры  $\Sigma_1$ , функционально-замкнуто\*.

Для нормальных пространств структура  $\Sigma_1$  является максимальной\*\* структурой.

Отсюда вытекает:

Теорема 9. Для того чтобы нормальное пространство достижимой мощности\*\*\* было функционально-замкнуто, необходимо и достаточно, чтобы оно было топологически полно (т. е. полно относительно максимальной равномерной структуры  $\Sigma_1$ ).

Поступило  
19 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Hewitt, Trans. Am. Math. Soc., 64, 45 (1948). <sup>2</sup> J. Dieudonné, Ann. Sci. de l'école norm. sup., 56, 4, 277 (1939). <sup>3</sup> A. Weil, Actualités scientifiques et industrielles, 551, Sur les espaces à structure uniforme et sur la topologie générale, 1938. <sup>4</sup> Ю. М. Смирнов, Матем. сборн., 31, 563 (1952). <sup>5</sup> Ю. М. Смирнов, Тр. Моск. матем. общ., 4, 421 (1955). <sup>6</sup> М. Катетов, Fund. Math., 38, 73 (1951).

\* Ср. с теоремой Катетова ((<sup>6</sup>), стр. 82).

\*\* Равномерная структура покрытий является максимальной, если она содержит всякую другую равномерную структуру пространства  $P$  в качестве подструктуры.

\*\*\* Кардинальное число достижимо, если оно меньше первого недостижимого кардинального числа. Кардинальное число  $n > \aleph$  недостижимо, если его нельзя представить в виде суммы степеней  $2^{\aleph}$ , число которых меньше чем  $n$ .



Г. В. КУЗЬМИНА

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАИМЕНЬШЕГО РАДИУСА ОДНОЛИСТНОСТИ ДЛЯ ОДНОГО КЛАССА АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 21 VI 1957)

Обозначим через  $H_1^*(a)$  класс функций вида

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k = \left( \sum_{k=0}^{\infty} d_k z^k \right)^2, \quad (1)$$

где функции  $F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} d_k z^k$  регулярны в  $|z| < 1$ ,

$$\sum_{k=0}^{\infty} |d_k|^2 = 1, \quad (2)$$

$$|c_1| = 2 |d_0| |d_1| = a \quad (0 < a \leq 1). \quad (3)$$

Класс  $H_1^*(a)$  является подклассом функций класса  $H_1$ , исследованного Г. М. Голузиным<sup>(1)</sup>.

Найдем наименьший радиус однолистности  $R$  для всех функций класса  $H_1^*(a)$ . Для этого определим для любого фиксированного  $n$  наименьший радиус однолистности  $R_{2n}$  всех полиномов степени  $\leq 2n$  из этого класса, т. е. всех полиномов, представимых в виде

$$f_{2n}(z) = \sum_{k=0}^{2n} c_k z^k = \left( \sum_{k=0}^n d_k z^k \right)^2, \quad (1_n)$$

где

$$\sum_{k=0}^n |d_k|^2 = 1, \quad (2_n)$$

$$|c_1| = 2 |d_0| |d_1| = a, \quad (3)$$

и затем положим  $n \rightarrow \infty$ .

Пусть  $f_{2n}(z) \in H_1^*(a)$ . образуем для нее разделенную разность

$$\begin{aligned} K_{2n}(z_1, z_2) &= \frac{f_{2n}(z_1) - f_{2n}(z_2)}{z_1 - z_2} = \frac{(d_0 + d_1 z_1 + \dots + d_n z_1^n)^2 - (d_0 + d_1 z_2 + \dots + d_n z_2^n)^2}{z_1 - z_2} = \\ &= [2d_0 + d_1(z_1 + z_2) + \dots + d_n(z_1^n + z_2^n)] [d_1 + d_2(z_1 + z_2) + \dots \\ &\quad \dots + d_n(z_1^{n-1} + z_1^{n-2} z_2 + \dots + z_2^{n-1})]. \end{aligned} \quad (4_n)$$

Очевидно, что при  $|z_1| = |z_2| = r$

$$|2d_0 + d_1(z_1 + z_2) + \dots + d_n(z_1^n + z_2^n)| \geq 2(|d_0| - r|d_1| - \dots - r^n|d_n|), \quad (5_n)$$

$$\begin{aligned} |d_1 + d_2(z_1 + z_2) + \dots + d_n(z_1^{n-1} + z_1^{n-2} z_2 + \dots + z_2^{n-1})| &\geq \\ &\geq |d_1| - 2r|d_2| - \dots - nr^{n-1}|d_n|, \end{aligned} \quad (6_n)$$

причем знаки равенства достигаются.

Из представления разделенной разности  $K_{2n}(z_1, z_2)$  в виде (4<sub>n</sub>) и из неравенств (5<sub>n</sub>) и (6<sub>n</sub>) следует, что

$$R_{2n} = \min \{r_n^*, r_n^{**}\}, \quad (7_n)$$

где  $r_n^*$  и  $r_n^{**}$  являются, соответственно, наименьшими положительными корнями уравнений

$$\Phi_n^*(r) = |d_0| - r|d_1| - \dots - r^n|d_n| = 0, \quad (8_n)$$

$$\Phi_n^{**}(r) = |d_1| - 2r|d_2| - \dots - nr^{n-1}|d_n| = 0 \quad (9_n)$$

относительно всех  $|d_0|, |d_1|, \dots, |d_n|$ , удовлетворяющих условиям (2<sub>n</sub>) и (3).

Пусть сначала  $n=1$ . Легко заметить, что множество допустимых значений параметров  $|d_0|, |d_1|$  состоит в этом случае лишь из двух пар значений

$$1) |d_0| = \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1-a^2}}{2}}, \quad |d_1| = \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1-a^2}}{2}};$$

$$2) |d_0| = \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1-a^2}}{2}}, \quad |d_1| = \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1-a^2}}{2}}$$

(при  $a=1$  имеем только одну пару значений). Тогда из уравнения

$$\Phi_1^*(r) = |d_0| - r|d_1| = 0 \quad (8_1)$$

следует, что или 1)  $r = \frac{1 - \sqrt{1-a^2}}{a}$  или 2)  $r = \frac{1 + \sqrt{1-a^2}}{a}$ . Отсюда видно, что

$$R_2 = r_1^* = \frac{1 - \sqrt{1-a^2}}{a}.$$

Пусть  $n \geq 2$ . Для нахождения  $r_n^*$  предварительно заметим, что наименьшее значение функции  $\Phi_n^*(r)$  при любом фиксированном  $r$  относительно всех  $|d_k|, k=0, 1, \dots, n$ , удовлетворяющих условиям (2<sub>n</sub>) и (3), достигается только при выполнении равенств

$$|d_{k+1}| = r|d_k|, \quad k=2, 3, \dots, n. \quad (10_n)$$

Для таких  $|d_k|, k=2, 3, \dots, n$ , уравнение (8<sub>n</sub>) и условия (2<sub>n</sub>), (3) можно переписать следующим образом:

$$|d_0| - r|d_1| - r^2 \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} |d_2| = 0, \quad (11_n)$$

$$|d_0|^2 + |d_1|^2 + \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} |d_2|^2 = 1, \quad (12_n)$$

$$|d_1| = \frac{a}{2|d_0|}. \quad (3)$$

Исключая из уравнения (11<sub>n</sub>)  $|d_1|$  и  $|d_2|$  с помощью равенств (12<sub>n</sub>) и (3), получаем биквадратное уравнение относительно  $|d_0|$ :

$$4 \left( 1 + r^4 \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} \right) |d_0|^4 - 4 \left( ar + r^4 \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} \right) |d_0|^2 + a^2 \left( r^2 - r^4 \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} \right) = 0. \quad (13_n)$$

Задача свелась к определению наименьшего положительного корня  $r_n^*$  уравнения (13<sub>n</sub>) при всевозможных допустимых значениях  $|d_0|$

$$\frac{1 - \sqrt{1 - a^2}}{2} \leq |d_0|^2 \leq \frac{1 + \sqrt{1 - a^2}}{2}. \quad (14)$$

Наименьший положительный корень  $r_n^*$  уравнения (13<sub>n</sub>) относительно всех допустимых значений  $|d_0|$  должен быть либо 1) корнем уравнения (13<sub>n</sub>) при  $|d_0|^2 = \frac{1 - \sqrt{1 - a^2}}{2}$ , либо 2) корнем уравнения (13<sub>n</sub>) при  $|d_0|^2 = \frac{1 + \sqrt{1 - a^2}}{2}$ , либо 3) наименьшим положительным значением  $r = \tilde{r}_n$ , при котором дискриминант уравнения (13<sub>n</sub>) относительно  $|d_0|^2$  обращается в нуль.

В первом случае получаем, что  $r = \frac{1 - \sqrt{1 - a^2}}{a}$ .

Во втором случае находим, что  $r = \frac{1 + \sqrt{1 - a^2}}{a}$ .

В третьем случае приходим к уравнению

$$a^2 - 2ar + a^2r^2 - (1 - a^2)r^4 \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} = 0.$$

Это уравнение имеет наименьший положительный корень  $\tilde{r}_n < \frac{1 - \sqrt{1 - a^2}}{a}$ . Нетрудно проверить, что при этом соответствующее значение

$$|\tilde{d}_0|^2 = \frac{\tilde{a}\tilde{r}_n + \tilde{r}_n^4 \frac{1 - \tilde{r}_n^{2n-2}}{1 - \tilde{r}_n^2}}{2 \left( 1 + \tilde{r}_n^4 \frac{1 - \tilde{r}_n^{2n-2}}{1 - \tilde{r}_n^2} \right)} = \frac{1}{2} \frac{a(a - \tilde{r}_n)}{1 - \tilde{a}\tilde{r}_n}$$

удовлетворяет условию (14) при всех  $a$ ,  $0 < a \leq 1$ . Это означает, что  $r_n^* = \tilde{r}_n$ .

Таким образом,  $r_n^*$  является наименьшим положительным корнем уравнения

$$\varphi_n^*(r) = a^2 - 2ar + a^2r^2 - (1 - a^2)r^4 \frac{1 - r^{2n-2}}{1 - r^2} = 0. \quad (15_n)$$

Для определения  $r_n^{**}$  замечаем, что при любом фиксированном  $r$  наименьшее значение функции  $\Phi_n^{**}(r)$  относительно всех допустимых значений  $|d_k|$ ,  $k = 0, 1, \dots, n$ , достигается только при выполнении условия

$$|d_{k+1}| = \frac{k+1}{k} r |d_k|, \quad k = 2, 3, \dots, n. \quad (16_n)$$

При таких значениях  $|d_k|$ ,  $k = 2, 3, \dots, n$ , уравнение (9<sub>n</sub>) и равенства (2<sub>n</sub>), (3) принимают следующий вид:

$$|d_1| - \frac{|d_2|}{2} r (4 + 9r^2 + \dots + n^2 r^{2n-4}) = 0, \quad (17_n)$$

$$|d_0|^2 + |d_1|^2 + \frac{|d_2|^2}{4} (4 + 9r^2 + \dots + n^2 r^{2n-4}) = 1, \quad (18_n)$$

$$|d_1| = \frac{a}{2|d_0|}. \quad (3)$$

Обозначая

$$4 + 9r^2 + \dots + n^2 r^{2n-4} = S_n(r)$$



и исключая из (17<sub>n</sub>)  $|d_1|$  и  $|d_2|$  с помощью (18<sub>n</sub>) и (3), получаем биквадратное уравнение относительно  $|d_0|$ :

$$4r^2 S_n(r) |d_0|^4 - 4r^2 S_n(r) |d_0|^2 + a^2 (1 + r^2 S_n(r)) = 0, \quad (19_n)$$

и задача сводится к нахождению наименьшего положительного корня  $r_n^{**}$  уравнения (19<sub>n</sub>) при всех допустимых значениях  $|d_0|$ .

Повторяя приведенные выше рассуждения, находим, что  $r_n^{**}$  является наименьшим положительным корнем уравнения

$$\varphi_n^{**}(r) = a^2 - (1 - a^2) r^2 S_n(r) = 0. \quad (20_n)$$

Переходя в (15<sub>n</sub>) и (20<sub>n</sub>) к пределу при  $n \rightarrow \infty$ , получаем, что наименьший радиус однолистности  $R$  функций класса  $H_1^*(a)$  определяется равенством

$$R = \min \{r^*, r^{**}\},$$

где  $r^*$  и  $r^{**}$  являются, соответственно, наименьшими положительными корнями уравнений

$$\varphi^*(r) = a^2 - 2ar + 2ar^3 - r^4 = 0$$

и

$$\varphi^{**}(r) = a^2 - (4 - a^2) r^2 + 3r^4 - r^6 = 0.$$

Если  $R = r^*$ , то экстремальной функцией является

$$f^*(z) = \frac{e^{2i\alpha_0}}{2r^*(a - ar^{*2} + r^{*3})} \left[ \frac{ar^* - (a + r^*) e^{i\alpha} z + r^{**} e^{2i\alpha} z^2}{1 - r^* e^{i\alpha} z} \right]^2,$$

где  $\alpha_0$  и  $\alpha$  — произвольные вещественные числа. Если  $R = r^{**}$ , то экстремальной функцией является

$$f^{**}(z) = \frac{1}{2r^{**2}(4 - 3r^{**2} + r^{**4})} \left[ a(1 + r^{**2}) e^{i\alpha_0} + \right. \\ \left. + e^{i\alpha_1} \frac{r^{**2}(4 - 3r^{**2} + r^{**4}) z - 2(1 + r^{**2}) r^{**} e^{i\alpha} z^2 + (1 + r^{**2}) r^{**2} e^{2i\alpha} z^3}{(1 - r^{**} e^{i\alpha} z)^2} \right]^2,$$

где  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha$  — произвольные вещественные числа. Указанные функции имеют на  $|z| = r^*$  и  $|z| = r^{**}$ , соответственно, нули производных.

В заключение пользуюсь случаем поблагодарить Н. А. Лебедева за помощь при написании этой работы.

Ленинградское отделение  
Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. М. Голузин, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 18 (1946).

В. Г. ЛЕМЛЕЙН

# ТЕНЗОР КРИВИЗНЫ И НЕКОТОРЫЕ ТИПЫ ПРОСТРАНСТВ СИММЕТРИЧНОЙ ПОЧТИ СИМПЛЕКТИЧЕСКОЙ СВЯЗНОСТИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 11 VI 1957)

1. Тензор кривизны  $B_{ij,kl} = a_{l\alpha} R_{ij, \cdot k}^{\cdot \alpha}$  пространства симметричной почти симплектической связности\*, наряду со свойствами

$$B_{ij,kl} + B_{ji,kl} = 0, \quad (1)$$

$$B_{ij,kl} + B_{jk,il} + B_{kl,ij} = 0, \quad (2)$$

непосредственно вытекающими из общих свойств тензора  $R_{ij, \cdot k}^{\cdot \alpha}$ , обладает рядом специальных свойств, к которым прежде всего следует отнести свойство

$$B_{lj,ik} + B_{jl,ki} + B_{kl,ij} + B_{ik,lj} = 0. \quad (3)$$

Действительно, из тождества

$$\frac{\partial T_{ijh}}{\partial x^l} - \frac{\partial T_{jkl}}{\partial x^i} + \frac{\partial T_{kli}}{\partial x^j} - \frac{\partial T_{lij}}{\partial x^k} = 0, \quad (4)$$

которое непосредственно проверяется подстановкой

$$T_{ijh} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial x^h} + \frac{\partial a_{jh}}{\partial x^i} + \frac{\partial a_{hi}}{\partial x^j} \right), \quad (5)$$

следует

$$\nabla_l T_{ijh} - \nabla_i T_{jhl} + \nabla_j T_{hli} - \nabla_h T_{lij} = 0. \quad (6)$$

Отсюда, в силу того, что

$$\nabla_k a_{ij} = T_{ijh}, \quad (7)$$

получаем

$$\nabla_l \nabla_j a_{hi} - \nabla_j \nabla_l a_{hi} = \nabla_i \nabla_k a_{lj} - \nabla_k \nabla_i a_{lj}. \quad (8)$$

Но, с другой стороны,

$$\nabla_{[l} \nabla_{j]} a_{hi} = R_{ij, \cdot k}^{\cdot \alpha} a_{\alpha i} + R_{ij, i}^{\cdot \alpha} a_{h\alpha} = B_{lj,ik} - B_{lj,ki}. \quad (9)$$

Соотношение (9) в силу выполнения (8) доказывает тождество (3).

Если обозначить

$$\Pi_{lj,ki} = 1/2 (B_{lj,ik} - B_{lj,ki}), \quad (10)$$

то, в силу (9) и (7), имеем

$$\Pi_{lj,ki} = 1/2 (\nabla_l T_{jhi} - \nabla_j T_{lhi}) \quad (11)$$

\* Определение рассматриваемого пространства см. (1).

или

$$\begin{aligned}\nabla_l T_{jki} &= 2\Pi_{lj, ki} + \nabla_j T_{lki} = 2\Pi_{lj, ki} + 2\Pi_{jk, il} + \nabla_k T_{jil} = \\ &= 2\Pi_{lj, ki} + 2\Pi_{jk, il} + 2\Pi_{kl, ji} + \nabla_i T_{kji}.\end{aligned}\quad (12)$$

Отсюда

$$\nabla_l T_{jki} = \Pi_{l(j, ki)}.\quad (13)$$

Последнее соотношение в силу (10), (1) и (2) принимает вид

$$\nabla_l T_{jki} = 1/2 B_{jk, il} + B_{ki, lj} + B_{il, kj}.\quad (14)$$

2. Рассмотрим теперь такие пространства симметричной почти симплектической связности, для которых элементы алгебры Ли группы гомотомии, ассоциированные элементарным циклам, принадлежат алгебре Ли симплектической группы, т. е. для которых

$$\nabla_l \nabla_j a_{ki} - \nabla_j \nabla_l a_{ki} = 0.\quad (15)$$

Отсюда, в силу (7), (11) и (13), имеем

$$\nabla_l \nabla_j a_{ki} = 0.\quad (16)$$

Очевидно, и обратно, (16) влечет за собой (15). Заметим, что из (10) и (11) следует, что пространства указанного типа характеризуются симметрией тензора кривизны по последним двум индексам

$$B_{ij, kl} = B_{ij, lk},\quad (17)$$

а следовательно, (14) дает

$$B_{ij, kl} + B_{jl, ki} + B_{il, kj} = 0.\quad (18)$$

Условию (16) удовлетворяют пространства симметричной симплектической связности ( $T_{ijk} = 0$ ), а также локально плоские почти симплектические пространства ( $B_{ij, kl} = 0$ ).

Приведем пример пространства, удовлетворяющего соотношению (16), но отличного от указанных выше пространств.

Положим

$$a_{ij} = \alpha_{ijk} x^k + \beta_{ij},\quad (19)$$

где  $\alpha_{ijk} = \text{const}$ ,  $\beta_{ij} = \text{const}$ ,  $\alpha_{ijk} = -\alpha_{jik} = \alpha_{jki}$ ,  $\beta_{ij} = -\beta_{ji}$ .

Пусть, кроме того, имеют место условия: 1)  $\alpha_{ijk} \neq 0$  тогда и только тогда, когда хотя один из индексов  $i, j, k$  равен единице; 2)  $\gamma_{111} \neq 0$ , остальные  $\gamma_{ijk} = 0$ .

Мы имеем

$$\Gamma_{jk}^i = a^{il} \left( \frac{\partial a_{lk}}{\partial x^j} - \frac{\partial a_{jl}}{\partial x^k} + \gamma_{ljk} \right);\quad (20)$$

отсюда, в силу (19) и условия 2), видно, что отличные от нуля  $\Gamma_{jk}^i$  могут быть только среди

$$\Gamma_{11}^i = a^{i1} \gamma_{111} \quad (i \geq 2).\quad (21)$$

Следовательно, отличные от нуля  $\nabla_l T_{ijk}$  могут быть только среди

$$\nabla_l T_{1jk} = -\alpha_{mjk} \Gamma_{11}^m \quad (1 \neq j \neq k \neq 1).\quad (22)$$

Но и они, в силу условия 1), равны нулю. Итак,  $\nabla_l T_{ijk} = 0$ , но  $T_{ijk} = \alpha_{ijk} \neq 0$ .



Таким образом, построенный пример не является пространством симплектической связности, но естественно, что  $|a_{ij}| \neq 0$ , ибо выбор  $\beta_{ij}$  в нашем распоряжении. Далее из формулы

$$B_{ij, kl} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial^2 a_{jl}}{\partial x^k \partial x^i} - \frac{\partial^2 a_{il}}{\partial x^k \partial x^j} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \gamma_{lik}}{\partial x^j} - \frac{\partial \gamma_{ljk}}{\partial x^i} \right) + \\ + a_{\alpha\beta} (\Gamma_{ki}^\alpha \Gamma_{lj}^\beta - \Gamma_{kj}^\alpha \Gamma_{li}^\beta) - T_{l\alpha j} \Gamma_{ik}^\alpha + T_{l\alpha i} \Gamma_{jk}^\alpha, \quad (23)$$

в силу (19) и условий 1) и 2), следует

$$B_{12, 11} = \frac{1}{3} \frac{\partial \gamma_{111}}{\partial x^2} + \alpha_{21\beta} a^{\beta 1} \gamma_{111}, \quad (24)$$

т. е.  $B_{12, 11} \neq 0$  и, следовательно, построенный пример не является плоским почти симплектическим пространством.

3. Рассмотрим теперь пространства симметричной почти симплектической связности, характеризующиеся свойством

$$b_i = \frac{1}{2} a^{jk} T_{jki} = 0. \quad (25)$$

Это пространства с ковариантно постоянным объемом  $\sqrt{\det \|a_{ij}\| \det \|X_{(i)}^k\|}$ .

Заметим, что при  $T_{ijk} \neq 0$  условие (25) будет более сильным, чем условие эквивалентности. Действительно, условие эквивалентности

$$R_{ij, \alpha}^{\cdot \cdot \alpha} = \frac{\partial \Gamma_{i\alpha}^\alpha}{\partial x^j} - \frac{\partial \Gamma_{j\alpha}^\alpha}{\partial x^i} = 0, \quad (26)$$

в силу (20), принимает вид

$$\frac{\partial \left( a^{\alpha\beta} \frac{\partial a_{\beta i}}{\partial x^\alpha} \right)}{\partial x^j} = \frac{\partial \left( a^{\alpha\beta} \frac{\partial a_{\beta j}}{\partial x^\alpha} \right)}{\partial x^i} = 0, \quad (27)$$

но из  $b_i = \frac{1}{2} a^{pq} T_{pqi}$  получаем

$$a^{\alpha\beta} \frac{\partial a_{\beta i}}{\partial x^\alpha} = 3b_i + \frac{\partial \ln \sqrt{a}}{\partial x^i}, \quad (28)$$

где  $a = \det \|a_{ij}\|$ , и, следовательно, (27) дает

$$\frac{\partial b_i}{\partial x^j} = \frac{\partial b_j}{\partial x^i}, \quad (29)$$

т. е.  $b_i = \text{grad } \varphi$ . Очевидно, и обратно, если вектор  $b_i$  градиентный, то пространство эквивалентно. Наконец, замечаем, что условие  $b_i = 0$  влечет за собой (29) и, следовательно, эквивалентность, но не наоборот. Примерами эквивалентных пространств, не являющихся пространствами с инвариантным объемом, являются плоские почти симплектические пространства, а также кривые пространства, получающиеся из плоских выбором объекта  $\gamma_{ijk}$ .

Покажем, что в случае 2 и 4 измерений пространства, удовлетворяющие условию (25), совпадают с пространствами симметричной симплектической связности. Для 2 измерений получаем сразу  $T_{ijk} = 0$ . Рассмотрение случая 4 измерений мы начнем с локально плоского пространства, которое может быть задано тензором  $a_{ij}$ , удовлетворяющим соотношениям (19) и  $\Gamma_{jk}^l = 0$ . Так как  $\nabla_i \sqrt{a} = \sqrt{a} b_i$ , то в рассматриваемом случае условие  $b_i = 0$  эквивалентно условию  $\partial \bar{a} / \partial x^i = 0$ , т. е.

$$\det \|a_{ij}\| = \text{const} \neq 0. \quad (30)$$

Мы имеем

$$\det \|a_{ij}\| = (a_{12}a_{43} + a_{23}a_{41} + a_{31}a_{42})^2 \quad (i, j=1, 2, 3, 4). \quad (31)$$

Подставляя сюда значения  $a_{ij}$  из (19), получим квадрат многочлена, линейного относительно  $x^i$ , так как остальные члены уничтожаются.

Чтобы удовлетворить условию (30), необходимо и достаточно потребовать равенство нулю коэффициентов перед неизвестными  $x^i$  этого многочлена и неравенство нулю определителя матрицы  $\|\beta_{ij}\|$ . Но легко видеть, что этим условиям можно удовлетворить только в случае  $\alpha_{ijk} = 0$ , так как равенство нулю коэффициентов перед  $x^i$  приводит к системе

$$\begin{aligned} 0 + \beta_{12}(-\alpha_{134}) + \beta_{13}(\alpha_{124}) + \beta_{14}(-\alpha_{123}) &= 0, \\ \beta_{21}(\alpha_{234}) + 0 + \beta_{23}(\alpha_{124}) + \beta_{24}(-\alpha_{123}) &= 0, \\ \beta_{31}(\alpha_{234}) + \beta_{32}(-\alpha_{134}) + 0 + \beta_{34}(-\alpha_{123}) &= 0, \\ \beta_{41}(\alpha_{234}) + \beta_{42}(-\alpha_{134}) + \beta_{43}(\alpha_{124}) + 0 &= 0. \end{aligned} \quad (32)$$

Итак, плоские пространства 4 измерений с инвариантным объемом являются симплектическими.

Далее, кривое пространство 4 измерений с инвариантным объемом будет пространством симплектической связности, так как в противном случае соприкасающееся к этому пространству в какой-либо точке плоское пространство не было бы симплектическим.

Пусть теперь размерность пространства  $2n > 4$ . Рассмотрим снова локально плоское пространство. В этом случае условию (30) можно удовлетворить, если положить: 1)  $\alpha_{ijk} = 0$ , если хоть один из индексов  $i, j, k$  больше  $n$ ; 2)  $\beta_{ij} = 0$ , если оба индекса больше  $n$ .

Так как при  $n > 2$  не все  $\alpha_{ijk} = 0$ , то мы непосредственно получаем отличное от симплектического локально плоское пространство с инвариантным объемом, ибо условие  $|\beta_{ij}| \neq 0$ , а следовательно  $|a_{ij}| \neq 0$  всегда может быть выполнено.

Существование кривых пространств с  $b_i = 0$ , отличных от пространств симплектической связности в случае  $n > 2$ , отсюда следует непосредственно, так как компоненты объекта  $\gamma_{ijk}$  не входят в компоненты  $b_i$  и, следовательно, могут быть выбраны произвольно.

Московский городской педагогический институт  
им. В. П. Потемкина

Поступило  
8 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Г. Лемлейн, ДАН, 115 № 4 (1957).

В. П. МИХАЙЛОВ

# О НЕАНАЛИТИЧЕСКИХ РЕШЕНИЯХ ЗАДАЧИ ГУРСА ДЛЯ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ДВУМЯ НЕЗАВИСИМЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 19 VI 1957)

В настоящей заметке рассматривается следующая задача (задача Гурса): найти на всей плоскости  $(x, t)$  (или в некоторой окрестности  $(0, 0)$ ) решение системы уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^n b_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x} + F_i(x, t), \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

при условиях

$$u_i(l_i) = \varphi_i(t); \quad l_i — \text{прямая } x = \mu_i t, \quad i = 1, \dots, n; \quad -\infty < t < \infty; \quad (2)$$

$b_{ij}, \mu_i$  — постоянные,  $i, j = 1, \dots, n$ ;  $F_i(x, t), \varphi_i(t)$  — всюду непрерывно дифференцируемы;  $F_i(x, t)$  при  $|x| + |t| \rightarrow \infty$  и  $\varphi_i(t)$  при  $|t| \rightarrow \infty$  могут расти не сильнее некоторой степени  $|x| + |t|$  и  $|t|$  соответственно.

Задачу (1) — (2) назовем корректно поставленной, если:

1) для любых достаточно гладких  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , в классе функций, всюду непрерывно дифференцируемых, существует единственное решение;

2) для любого  $A' > 0$  найдутся такие  $a > 0, A > 0$ , что при достаточно малом изменении  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , вместе с их производными до некоторого порядка на отрезках  $[-A, -a]$  и  $[a, A]$  решение задачи в круге  $x^2 + t^2 \leq A'^2$  изменится мало.

В работе Л. А. Мельцер<sup>(1)</sup> рассматриваются некоторые достаточные условия корректности постановки задачи Гурса в случае, когда  $u_i(x, t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , заданы на осях  $OX$  и  $OT$  и все характеристики (1) находятся во второй и четвертой четвертях (при этом само понятие корректности там уже).

В дальнейшем ограничиваемся лишь системами (1), гиперболическими по И. Г. Петровскому (можно показать, что в противном случае задача поставлена, вообще говоря, некорректно).

Рассмотрим сначала однородную систему, получающуюся из (1) при  $F_i(x, t) \equiv 0$ ; обозначим ее через (1'). Решение задачи (1') — (2) удовлетворяет системе уравнений

$$u_i(x, t) = \sum_{j=1}^n s_{ij} f_j(x + \lambda_j t), \quad i = 1, \dots, n; \quad (3)$$

$$\varphi_i(t) = \sum_{j=1}^n s_{ij} f_j(\lambda_j t), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4)$$



где  $\lambda_i$  — характеристические числа (1),  $\lambda_{ij} = \lambda_j + \mu_i$ ,  $i, j = 1, \dots, n$ ,  
 $\|s_{ij}\| \|b_{ij}\| \|s_{ij}\|^{-1} = \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_n \end{vmatrix}$ .

1. Пусть  $x \in (0, \infty)$ ;  $\rho_0 = \min_i \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln |\varphi_i(x)|}{\ln x}$ ;  $\rho_1 = \max_i \overline{\lim}_{x \rightarrow \infty} \frac{\ln |\varphi_i(x)|}{\ln x}$ ,

$\lambda_{ij} > 0$ ,  $i, j = 1, \dots, n$  (геометрически последнее означает, что прямые  $l_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , не разделяются характеристиками (1)).

Тогда решение (4), полученное обычным операционным методом с помощью преобразования Меллина, представляется в виде

$$f_i(x) = \frac{1}{2\pi} V. p. \left\{ \int_{ai-\infty}^{ai+\infty} \sum \frac{\Delta_{ji}(\omega) \Phi_j^+(\omega)}{\Delta(\omega)} x^{-i\omega} d\omega + \int_{bi-\infty}^{bi+\infty} \sum \frac{\Delta_{ji}(\omega) \Phi_j^-(\omega)}{\Delta(\omega)} x^{-i\omega} d\omega \right\}, \quad (5)$$

где  $\Delta(\omega) = \det \|s_{ij} \lambda_{ij}^{-i\omega}\|$ ;  $\Delta_{ji}(\omega)$  — алгебраическое дополнение  $s_{ji} \lambda_{ji}^{-i\omega}$  в  $\Delta(\omega)$ ;  $\Phi_j^+(\omega) = \int_1^\infty \varphi_j(t) t^{i\omega-1} dt$ ;  $\Phi_j^-(\omega) = \int_0^1 \varphi_j(t) t^{i\omega-1} dt$ ;  $a > \rho_1$ ,  $b < \rho_0$  такие, что  $\Delta(ai+u) \neq 0$ ,  $\Delta(bi+u) \neq 0$  при  $u \in (-\infty, \infty)$ . Из (5) получаем:

$$\min_i \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln |f_i(x)|}{\ln x} \geq \rho_0; \quad \max_i \overline{\lim}_{x \rightarrow \infty} \frac{\ln |f_i(x)|}{\ln x} \leq \rho_1. \quad (6)$$

Пользуясь результатами Бохнера <sup>(2)</sup>, которые без труда переносятся на при  $\lambda_{ij} > 0$  на систему (4), можно доказать, что решение (5) единственно в классе функций, удовлетворяющих (6), если только в полосе  $\rho_0 \leq \operatorname{Im} \omega \leq \rho_1$  нет нулей  $\Delta(\omega)$ . Отсюда получается теорема 1.

**Теорема 1.** Если  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , непрерывно дифференцируемы и удовлетворяют (6), а в полосе  $\rho_0 \leq \operatorname{Im} \omega \leq \rho_1$  нет нулей  $\Delta(\omega)$ , то в классе функций, у которых

$$\max_i \overline{\lim}_{|x|+|t| \rightarrow \infty} \frac{\ln |u_i(x, t)|}{\ln (|x|+|t|)} \leq \rho_1; \quad \min_{i, j} \lim_{s_i \rightarrow 0} \frac{\ln |u_j(x, t)|}{\ln s_i} \geq \rho_0,$$

где  $s_i$  — расстояние точки  $(x, t)$  от  $i$ -й характеристики, задача (1') — (2) поставлена корректно. Если в полосе  $\rho_0 \leq \operatorname{Im} \omega \leq \rho_1$  есть нули  $\Delta(\omega)$ , то задача поставлена некорректно.

В зависимости от  $\rho_0$  и  $\rho_1$  задача (1') — (2) при выполнении условий теоремы 1 может иметь решения:

а) с конечной областью зависимости, когда решение в точке  $(x, t)$  зависит от значений  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , лишь в конечной окрестности  $t = 0$  (задача типа I);

б) с бесконечной областью зависимости, когда решение в точке  $(x, t)$  зависит от значений  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , вне некоторой окрестности  $t = 0$  (задача типа II);

в) со смешанной областью зависимости, когда решение в точке  $(x, t)$  зависит от значений  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , как в окрестности  $t = 0$ , так и в окрестности  $t = \infty$  (задача типа III).

Можно доказать, что решение будет иметь конечную область зависимости, если  $\Delta(\omega) \neq 0$  при  $\operatorname{Im} \omega \geq \rho_0$ ; бесконечную, если  $\Delta(\omega) \neq 0$  при  $\operatorname{Im} \omega \leq \rho_1$ , и смешанную во всех остальных случаях.

Если  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , заданы лишь для  $0 \leq t \leq T$ , то задача (1') — (2) может быть поставлена корректно только в случае, если она принадлежит типу I.

Таким образом, имеет место следующая теорема:

**Теорема 2.** Если непрерывно дифференцируемые функции  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , заданы при  $0 \leq t \leq T$ ,  $\min \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |\varphi_i(t)|}{\ln t} = \rho_0$  и в плоскости  $\rho_0 \leq \operatorname{Im} w$  нет нулей  $\Delta(w)$ , то задача (1') — (2) поставлена корректно в классе функций, для которых  $\min \lim_{i, j \rightarrow 0} \frac{\ln |u_j(x, t)|}{\ln s_i} \geq \rho_0$ . Если же при  $\operatorname{Im} w \geq \rho_0$  есть нули  $\Delta(w)$ , то задача поставлена некорректно.

В качестве примера рассмотрим систему  $du_1/dt = du_2/dx$ ,  $du_2/dt = du_1/dx$ . Общее решение ее  $u_1(x, t) = f_1(x+t) + f_2(x-t)$ ,  $u_2(x, t) = f_1(x+t) - f_2(x-t)$ . Функции  $f_i(t)$  должны удовлетворять системе  $f_1((1+\mu)t) + f_2((1-\mu)t) = \varphi_1(t)$ ,  $f_2((1+\nu)t) - f_2((1-\nu)t) = \varphi_2(t)$  для того, чтобы  $u_1(x, \mu x) = \varphi_1(x)$ ,  $u_2(x, \nu x) = \varphi_2(x)$ . Пусть, для определенности,  $|\nu| < 1$ ,  $|\mu| < 1$  и  $\mu < \nu$ ; тогда  $f_1(t) = \varphi_1(t/(1+\mu)) - f_2(t(1-\mu)/(1+\mu))$ ,  $f_2(t) + f_2((1+\mu)(1-\nu)t/(1-\mu)(1+\nu)) = \varphi_1(t/(1-\mu)) + \varphi_2(t(1+\mu)/(1+\nu)(1-\mu)) \equiv \Phi(t)$  или  $f_2(t) + f_2(\alpha t) = \Phi(t)$ , где  $\alpha = (1+\mu)(1-\nu)/(1-\mu)(1+\nu) < 1$ . Корнями уравнения  $\Delta(w) = 1 + \alpha^{-i w} = 0$  в этом случае являются числа  $w_k = (2k+1)\pi/\ln \alpha$  при любых целых  $k$ . Если  $|\Phi(t)| < Ct^\varepsilon$  при  $t \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon > 0$ , то существует единственное решение  $f_2(t) = \Phi(t) - \Phi(\alpha t) + \dots$

$\dots + (-1)^n \Phi(\alpha^n t) + \dots$ , у которого  $\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |f_2(t)|}{\ln t} > 0$ , оно зависит от значений  $\Phi(\theta)$  в точках  $\theta = t\alpha^r \leq t$ . Если  $|\Phi(t)| < Ct^{-\delta}$  при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\delta > 0$ , то существует единственное решение  $f_2(t) = \Phi(t/\alpha) - \Phi(t/\alpha^2) + \dots$   $\dots + (-1)^{n+1} \Phi(t/\alpha^n) + \dots$  со свойством  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln |f_2(t)|}{\ln t} < 0$ . Оно зависит от значений  $\Phi(\theta)$  в точках  $\theta = t/\alpha^r \geq t$ . Если же  $|\Phi(t)| < Ct^\varepsilon$  при  $t \rightarrow 0$  и  $|\Phi(t)| < Ct^{-\delta}$  при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon > 0$ ,  $\delta > 0$ , то существуют решения обоих типов, единственные каждое в своем классе. Формулы, связывающие  $f_2(t)$  с  $f_1(t)$  и  $\{u_1(x, t), u_2(x, t)\}$ , позволяют автоматически перенести результаты, найденные для  $f_2(t)$ , на решение задачи Гурса.

2. В случае произвольных по знаку  $\lambda_{ij}$ ,  $i, j = 1, \dots, n$ , вводим определители  $\Delta_1(w) = \det \|s_{ij} |\lambda_{ij}|^{-i w}\|$  и  $\Delta_2(w) = \det \|s_{ij} \operatorname{sign} \lambda_{ij} |\lambda_{ij}|^{-i w}\|$ ; функции  $\varphi_i(t)$  задаем для  $-\infty < t < \infty$ . Тогда справедлива теорема 3.

**Теорема 3.** Если дважды непрерывно дифференцируемые  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ ,  $-\infty < t < \infty$ , удовлетворяют условиям  $\min \lim_{i, |t| \rightarrow 0} \frac{\ln |\varphi_i(t)|}{\ln |t|} = \rho_0$ :

$\max_i \lim_{|t| \rightarrow \infty} \frac{\ln |\varphi_i(t)|}{\ln |t|} = \rho_1$ , в полосе  $\rho_0 \leq \operatorname{Im} w \leq \rho_1$  нет нулей  $\Delta_1(w)$  и  $\Delta_2(w)$ ,

то в классе функций, у которых  $\max_i \lim_{|x|+|t| \rightarrow \infty} \frac{\ln |u_i(x, t)|}{\ln (|x|+|t|)} \leq \rho_1$ :

$\min \lim_{i, j \rightarrow 0} \frac{\ln |u_j(x, t)|}{\ln |s_i|} \geq \rho_0$ , задача (1') — (2) поставлена корректно. Если в полосе  $\rho_0 \leq \operatorname{Im} w \leq \rho_1$  есть нули  $\Delta_1(w)$  или  $\Delta_2(w)$ , то задача поставлена некорректно.

Аналогично п. 1 можно ввести три типа решений; в частности, для случая, когда  $\varphi_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , заданы при  $-T \leq t \leq T$ , можно получить аналог теоремы 2.

3. Если  $F_i(x, t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , при  $\rho = \sqrt{x^2 + t^2} \rightarrow \infty$  возрастают не сильнее некоторой степени  $\rho$ , то все прежние результаты сохраняются. Пусть  $u_i^{(0)}(x, t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , — решение задачи Коши для (1) при условиях  $u_i^{(0)}(x, 0) = 0$ , а  $u_i^{(1)}(x, t)$  — решение задачи Гурса для системы (1) при условиях  $u_i^{(1)}(x, t)|_{t_i} = \varphi_i(t) - u_i^{(0)}(x_0, t)|_{t_i}$ ,  $i = 1, \dots, n$ ; тогда  $u_i(x, t) = u_i^{(0)}(x, t) + u_i^{(1)}(x, t)$  — решение задачи (1) — (2). Для справедливости всех

предыдущих результатов для систем типа (1), у которых  $F_i, i = 1, \dots, n$  зависят от  $x, t, u_1, \dots, u_n$ , нужно потребовать, чтобы ограничения на рост  $F_i$  были равномерными по  $u_1, \dots, u_n$  во всей области их изменения.

4. Отметим, наконец, что основные результаты пп. 1—2 без труда переносятся и на тот случай, когда  $\varphi_i(t)$  и  $u_i(x, t), i = 1, \dots, n$ , имеют разрывы определенного вида. Произвольные разрывы решений, как показывает следующий пример, допустить нельзя. Рассмотрим задачу: найти решение системы  $\partial u_1 / \partial t = \partial u_2 / \partial x, \partial u_2 / \partial t = \partial u_1 / \partial x$  при условиях  $u_1|_{t=0} = 0, u_2|_{t=vx} = 0, |v| < 1$ . В классе ограниченных решений, которые могут иметь разрывы вдоль характеристик системы, существует нулевое решение этой задачи:

$$u_1 = \sin \frac{\pi \ln(x+t)/(x-t)}{\ln(1-v)/(1+v)} \sin \frac{\pi \ln(x^2-t^2)}{\ln(1-v)/(1+v)},$$

$$u_2 = -\cos \frac{\pi \ln(x^2-t^2)}{\ln(1-v)/(1+v)} \cos \frac{\pi \ln(x+t)/(x-t)}{\ln(1-v)/(1+v)}.$$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19\_VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. А. Мельцер, Матем. сборн., 18 (60), 1, 59 (1946). <sup>2</sup> S. Bochner, Math. Zs., 33 (1931).



А. ХАЙМОВИЧ

# О НЕКОТОРЫХ ПРИЛОЖЕНИЯХ ОДНОЙ ТЕОРЕМЫ Ф. РИССА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 26 X 1956)

Теорема Ф. Рисса применялась ко многим проблемам функционального анализа. Мы дадим здесь некоторые приложения, касающиеся функциональных уравнений.

§ 1. Пусть  $A$  — линейный оператор, область определения которого  $D_A$  есть подпространство некоторого гильбертова пространства  $L_p(\Omega)$ , где  $\Omega$  — область определения функций, образующих это подпространство. Пусть  $D$  — область значений оператора  $A$ ; рассмотрим уравнение

$$Au(P) = f(Q), \quad u(P) \in D_A, \quad f(Q) \in D, \quad P \in \Omega. \quad (1)$$

Допустим, что когда  $f(Q)$  задана, уравнение (1) имеет единственное решение в  $D_A$ . Тогда можно утверждать, что значение  $u(P)$  в некоторой точке  $P_0$  из  $\Omega$  есть функционал  $\Phi$ , аддитивный и однородный относительно  $f(Q)$ . Если, кроме того,

$$|u(P_0)| \leq M \|f(Q)\|_{L_p}, \quad (2)$$

то функционал  $\Phi$  является линейным. Из теоремы Ф. Рисса тогда следует, что существует функция от  $P$ , пусть  $R_{P_0}(P) = R(P, P_0)$ , принадлежащая  $L_p$  и такая, что

$$u(P_0) = \int_{\Omega} R(P_0, P) f(P) dP, \quad (3)$$

причем общее решение уравнения (1) записывается в этом виде.

Частные случаи. А. Если оператор  $A$  есть лапласиан  $\Delta$ ,  $f$  — непрерывная функция и  $u(P)$  принадлежит классу функций, определенных на  $\Omega$ , дважды дифференцируемых и обращающихся в нуль на границе  $\Omega$  (проблема Дирихле), то уравнение (1) есть уравнение Пуассона

$$\Delta u = f(Q);$$

тогда можно доказать неравенство (2). В этом случае  $R$  есть функция Грина, существование которой таким способом доказывается непосредственно.

Б. Если оператор  $A$  есть интегральный оператор

$$u(P) + \lambda \int_{\Omega} K(P, Q) u(Q) dQ,$$

где  $K$  — ядро Карлемана, а  $u(P)$  — функция, принадлежащая  $L_2$ , то легко доказать, что

$$|u(P_0) - f(P_0)| \leq M \|u(P)\|_{L_2}.$$

В случае ядра Гильберта — Шмидта <sup>(5)</sup> это неравенство справедливо для всякой точки  $P_0$  из  $\Omega$ , кроме, быть может, множества меры нуль.

Пользуясь еще одной известной теоремой о вполне непрерывных операторах ((1), стр. 177), мы получаем

$$|u(P) - f(P)| \leq M_1 \|f(P)\|_{L_2}$$

и, следовательно, (3). В этом случае функция  $R$  есть резольвента  $\Gamma(P_0, P; \lambda)$ .

В обоих случаях характеристические свойства функции Грина и резольвенты получаются непосредственно.

§ 2. Пусть теперь  $A$  — линейный оператор, область определения которого  $D_A$  есть подпространство некоторого функционального пространства Банаха. Как и в § 1,  $u(P_0)$ , удовлетворяющее (1), есть аддитивный и однородный функционал от  $f(P)$ . Если, кроме того,

$$|u(P_0)| \leq M \|f(Q)\|_B,$$

то, снова по теореме Рисса, существует мера  $R_{P_0}(P)$  такая, что

$$u(P) = \int_{\Omega} f(P) dR_{P_0}. \quad (3')$$

Частные случаи. А. Пусть  $A$  — дифференциальный оператор второго порядка

$$\sum_{h,k=1}^n a_{hk}(P) \frac{\partial^2 u}{\partial x_h \partial x_k} + \sum_{i=1}^n b_i(P) \frac{\partial u}{\partial x_i} + c(P)u \equiv Au, \quad (4)$$

который удовлетворяет условиям: 1)  $\Omega$  ограничена; 2) можно определить функцию  $\omega(P)$ , регулярную по отношению к  $A$  и такую, что  $A\omega < 0$ ; 3) существует функция  $w(P)$  неотрицательная, регулярная в  $\Omega + \text{fr } \Omega$  для которой  $Aw \leq -1$ . Тогда для всякого решения (4), регулярного в  $\Omega + \text{fr } \Omega$ , равно нулю на границе области  $\Omega$ , имеем

$$|u(P)| \leq w(P) \sup_{\Omega} |f| = w(P) \|f\|_B$$

(см. (3), стр. 694). В этом случае имеет место существование меры  $R$

Б. Если  $A$  — линейный оператор, определенный выше, а класс  $D_A$  состоит из функций  $u$ , удовлетворяющих условию  $\partial u / \partial \gamma + bu = 0$  и непрерывных на границе  $\Omega$  (см. (2)), где коэффициент  $c$  отрицателен, то мы имеем

$$|u(P)| \leq \frac{1}{\min |c|} \|f\|_B.$$

Тогда, как и выше, мера  $R$  существует.

Можно доказать, что мера  $R$ , зависящая от параметра  $P_0$ , обладает свойствами: она равна нулю, когда  $P_0$  принадлежит границе  $\Omega$ , и она может быть записана в виде

$$dR = \varphi(P_0, P) dP,$$

где  $\varphi$  — функция, удовлетворяющая условию  $A\varphi = 0$  для  $P \neq P_0$ , тогда как для  $P = P_0$ , она имеет особенность того же типа, как элементарное решение (в смысле Л. Шварца (см. (4), стр. 126 и следующие)).

Математический семинар им. А. Миллера  
Ясского университета  
Яссы, Румыния

Поступило  
22 X 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов, М., 1950.  
<sup>2</sup> О. А. Олейник, Матем. сборн., 30, 695 (1952). <sup>3</sup> М. Picone, Appunti di analisi superiore, Napoli, 1940. <sup>4</sup> L. Schwartz, Théorie des distributions, 1, Paris 1950. <sup>5</sup> М. Н. Stone, Linear Transformations in Hilbert Spaces and Their Applications to Analysis, N. Y., 1932.

С. М. ЧАШЕЧНИКОВ

# ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ ГИПЕРКОНУСОВ В $X_n$

(Представлено академиком И. Г. Петровским 11 VI 1957)

1. Теория поля локальных конических поверхностей в  $X_n$  имеет интерес в связи с приложениями дифференциальной геометрии к вариационному исчислению и теории дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка с одной неизвестной функцией. Впервые теория поля локальных конических поверхностей была построена в трехмерном метрическом евклидовом пространстве С. Ли и Г. Шефферсом <sup>(3)</sup>. Позднее эта теория рассматривалась В. В. Вагнером <sup>(4)</sup>. С точки зрения приложений предположение, что пространство является метрическим евклидовым, нецелесообразно, так как изучение вариационной задачи и дифференциального уравнения, заданных с точностью до произвольных преобразований переменных с помощью группы движений, не представляет специального интереса.

В 1948 г. В. В. Вагнер <sup>(1)</sup> построил теорию поля локальных конических поверхностей в  $X_3$  и рассмотрел ее приложения к теории дифференциальных уравнений и к вариационному исчислению. В настоящей работе рассматривается теория поля локальных гиперконусов в  $X_n$  для  $n \geq 4$ .

2. Центральный гиперконус в центральном  $E_n$  однозначно определяется заданием  $(n - 2)$ -мерной поверхности, являющейся его направляющей. Очевидно, что направляющая определяется неоднозначно. Гиперконус называется псевдoreгулярным, если он допускает в качестве своей направляющей регулярную  $(n - 2)$ -мерную поверхность. Мы будем рассматривать только псевдoreгулярные гиперконусы.

Направляющую целесообразно задавать параметрическими уравнениями

$$x^a = l^a(\eta^a) \quad (a, b, \dots, e = 1, \dots, n - 2). \quad (1)$$

Предполагая, что параметры  $\eta^a$  могут подвергаться преобразованиям

$$\eta'^a = \varphi^a(\eta^e), \quad (2)$$

где  $\varphi^a$  — регулярные функции класса  $v$ , мы можем рассматривать направляющую как  $(n - 2)$ -мерное пространство Веблена — Уайтхеда  $X_{n-2}$ . В этом  $X_{n-2}$  инвариантным образом определяются  $W$ -тензорные плотности  $\mathfrak{G}_{ba}$ ,  $\mathfrak{H}_{cba}$  веса  $-\frac{2}{n-2}$ , тензор  $h_{ba}$  и объект аффинной связности  $G_{ba}^c$ .

Как показал В. В. Вагнер <sup>(5)</sup>,  $(n - 2)$ -мерная регулярная поверхность в центральном  $E_n$  определяется с точностью до произвольного центрально-аффинного преобразования заданием в  $X_{n-2}$  при  $n > 4$   $W$ -тензорных плотностей  $\mathfrak{G}_{ba}$ ,  $\mathfrak{H}_{cba}$  и свернутого объекта аффинной связности  $G_a$ , а при  $n = 4$  к ним присоединяется еще тензор  $h_{ba}$ .

Направляющую гиперконуса, для которой выполняются условия

$$\nabla_a \mathfrak{M} = 0, \quad (3)$$



где  $\mathfrak{M}$  — скалярная  $W$ -плотность веса  $\frac{2}{n-2}$ , являющаяся функцией  $W$ -тензорных плотностей  $\mathfrak{G}_{ba}$  и  $\mathfrak{A}_{cba}$ , будем называть нормированной с помощью  $W$ -плотности  $\mathfrak{M}$ . Условия (3) определяют однопараметрическое семейство нормированных направляющих, получающихся друг из друга с помощью подобного преобразования с центром подобия в центре  $E_n$ . Нетрудно видеть, что для нормированной направляющей имеют место соотношения

$$G_a = \partial_a \ln \mathfrak{M}, \quad (4)$$

откуда следует теорема:

**Теорема 1.** *Центральный псевдорегулярный гиперконус в центральном  $E_n$  определяется с точностью до произвольного центрально-аффинного преобразования заданием в  $X_{n-2}$  при  $n > 4$   $W$ -тензорных плотностей  $\mathfrak{G}_{ba}$  и  $\mathfrak{A}_{cba}$ , а при  $n = 4$  к ним присоединяется еще тензор  $h_{ba}$ .*

3. Определяя локальные гиперконусы поля заданием их нормированных направляющих, мы сводим теорию поля локальных гиперконусов в  $X_n$  к теории поля локальных  $(n-2)$ -мерных нормированных поверхностей

$$x^\alpha = l^\alpha(\xi^\beta, \eta^e), \quad (5)$$

заданных с точностью до произвольных локальных подобных преобразований

$$'x^\alpha = \frac{x^\alpha}{\sigma(\xi^\beta)}. \quad (6)$$

Предполагая, что допустимые преобразования параметров  $\eta^a$  определяются уравнениями

$$' \eta^a = \varphi^a(\xi^\alpha, \eta^e) \quad \left( \det \left\| \frac{\partial \varphi^a}{\partial \eta^b} \right\| \neq 0 \right), \quad (7)$$

где  $\varphi^a$  — произвольные функции, достаточное число раз непрерывно дифференцируемые по переменным  $\xi^\alpha$  и  $\eta^a$ , мы можем рассматривать это поле как составное многообразие  $X_{n-2}(X_n)$  с линейной аффинной связностью (2). В этом  $X_{n-2}(X_n)$  инвариантным образом определяются  $n$  полей  $W$ -плотностей  $n_a, m, n$  соответственно веса  $-\frac{2}{n-2}, 0, -\frac{2}{n-2}$ :

$$n_a = n_{a\alpha}(\xi^\beta, \eta^e) d\xi^\alpha; \quad m = m_\alpha(\xi^\beta, \eta^e) d\xi^\alpha; \quad n = n_\alpha(\xi^\beta, \eta^e) d\xi^\alpha. \quad (8)$$

Эти  $W$ -плотности удовлетворяют системе дифференциальных уравнений в полных дифференциалах

$$\overset{2}{\nabla}_b n_a = -\mathfrak{G}_{ba} m + v_{ba} n; \quad \overset{2}{\nabla}_a m = \mathfrak{H}_{a\alpha}^b n_b + \mathfrak{W}_a n; \quad \overset{2}{\nabla}_a n = n_a, \quad (9)$$

где  $\mathfrak{H}_{a\alpha}^b = \mathfrak{G}^{bc} h_{ca}$ ;  $\overset{2}{\nabla}_c$  — символ ковариантной производной относительно связности с коэффициентами

$$\overset{2}{G}_{ba}^c = G_{ba}^c + \mathfrak{G}^{cd} \mathfrak{A}_{bad}, \quad (10)$$

а  $v_a$  и  $\mathfrak{W}_a$  — известные функции  $W$ -тензорных плотностей  $\mathfrak{G}_{ba}$  и  $\mathfrak{A}_{cba}$ . При локальных подобных преобразованиях (6)  $W$ -плотности  $n_a, m$  и  $n$  умножаются на  $\sigma(\xi^\alpha)$ .

Предположим, что в  $X_{n-2}(X_n)$  с помощью уравнений Пфаффа

$$\delta \eta^a = d\eta^a + \Gamma^a = 0 \quad (\Gamma^a = \Gamma_\alpha^a(\xi^\beta, \eta^e) d\xi^\alpha) \quad (11)$$

определена линейная связность, инвариантная относительно локальных подобных преобразований (6), и пусть

$$\Gamma^\alpha = v^{ba} n_b + v_{n-1}^a m + v_n^a n; \quad (12)$$

$$[\partial n_e] = \mathfrak{N}_e^{ba} [n_b n_a] + 2\mathfrak{N}_{(n-1)}^a [n_a m] + 2\mathfrak{N}_e^a [n_a n] + 2\mathfrak{N}_{(n-1, n)} [mn]; \quad (13)$$

$$[\partial n] = \Lambda^{ba} [n_b n_a] + 2\Lambda_{(n-1)}^a [n_a m] + 2\Lambda_{(n)}^a [n_a n] + 2\Lambda_{(n-1, n)} [mn], \quad (14)$$

где квадратные скобки определяют внешнее умножение Картана. Вводя обозначение

$$[Dn_e] = \mathfrak{W}_e^{ba} [n_b n_a] + 2W_{(n-1)}^a [n_a m] + 2\mathfrak{W}_e^a [n_a n] + 2W_{(n-1, n)} [mn]; \quad (15)$$

$$[Dm] = J^{ba} [n_b n_a] + 2J_{n-1}^a [n_a m] + 2J_n^a [n_a n] + 2J_{(n-1, n)} [mn]; \quad (16)$$

$$[Dn] = \mathfrak{V}^{ba} [n_b n_a] + 2V_{n-1}^a [n_a m] + 2\mathfrak{V}_n^a [n_a n] + 2V_{(n-1, n)} [mn], \quad (17)$$

где  $D$  — символ абсолютного базисного дифференциала, определим инвариантную связность условиями:

$$\mathfrak{B}^{ba} = 0; \quad V_{n-1}^a = 0; \quad W_c = 0; \quad D_{n-1} \mathfrak{G}^{ba} = 0; \quad D_{n-1} \mathfrak{M} = 0, \quad (18)$$

где дифференциальный оператор  $D_{n-1}$  определяется символическим равенством

$$D = n_a \partial^a + m D_{n-1} + n \partial_n. \quad (19)$$

После некоторых вычислений получаем

$$v^{ba} = \Lambda^{ba} + 1/2 l^\omega (\partial_\omega \mathfrak{G}^{ba} - \mathfrak{G}^{ba} \partial_\omega \ln \mathfrak{M}) + \Lambda_{(n-1)}^e \partial_c \mathfrak{G}^{ba} - \mathfrak{G}^{ba} \partial_c \ln \mathfrak{M}; \quad (20)$$

$$v_n^a = -2\Lambda_{(n-1)}^a; \quad (21)$$

$$v_n^a = 2\mathfrak{G}_{(n-1, n)}^{aa} (\mathfrak{N}_c + \Lambda_{(n-1)}^e \partial_{ec}). \quad (22)$$

Инвариантная связность может быть определена не единственным способом хотя бы уже потому, что  $W$ -плотность  $\mathfrak{M}$  выбирается с большим произволом.

4. Если поле локальных гиперконусов в  $X_n$  постоянно в некоторой области  $T$  базисного  $X_n$ , то существует такая система координат в  $X_n$ , геометрическая область которой содержит  $T$ , и такое поле локальных координатных систем в этой области, что уравнения нормированных направляющих локальных гиперконусов поля в области  $T$  запишутся в виде

$$x^\alpha = \delta(\xi^0) l^\alpha(\eta^e). \quad (23)$$

**Теорема 2.** Поле локальных  $(n-2)$ -мерных нормированных поверхностей в  $X_n$  при  $n \geq 4$  может быть в области  $T$  преобразовано с помощью локальных подобных преобразований в постоянное поле в том и только том случае, если в области  $T$  выполняются условия

$$[\partial \Gamma^a] - [\Gamma^e \partial_e \Gamma^a] = 0; \quad D \mathfrak{G}_{ba} = 0; \quad D \mathfrak{M}_{cba} = 0, \quad (24)$$

а при  $n = 4$  и условие

$$Dh_{ba} = 0. \quad (25)$$

Необходимость этих условий можно считать очевидной. Для доказательства достаточности выберем в области  $T$  локальные координатные системы таким образом, чтобы все пфаффианы связности  $\Gamma^a$  обратились в нуль. Нетрудно видеть, что из условий (24) и (25) следует, что  $W$ -тензорные плотности  $\mathfrak{G}_{ba}$ ,  $\mathfrak{M}_{cba}$  и тензор  $h_{ba}$  в области  $T$  не зависят от координат  $\xi^\alpha$  точки базисного  $X_n$ . Поэтому решение системы (9) может быть записано в виде

$$n_a = {}^*n_a(\eta^e) \omega^\alpha(\xi^\beta); \quad m = {}^*m(\eta^e) \omega^\alpha(\xi^\beta); \quad n = {}^*n(\eta^e) \omega^\alpha(\xi^\beta), \quad (26)$$

где  $({}^*n_a, {}^*m, {}^*n)$  —  $n$  линейно независимых решений системы (9),  
 $\omega^\alpha = e^\alpha_\beta(\xi^\gamma) d\xi^\beta$ .

Можно показать, что

$$\omega^\alpha = \theta_{(\alpha)} d\varphi^{(\alpha)}; \quad \theta_\alpha = \sigma(\xi^\beta) \psi_\alpha(\varphi^\alpha), \quad (27)$$

где  $\varphi^\alpha$  — функция от переменных  $\xi^\beta$ , причем суммирование по индексу  $\alpha$  не предполагается. Вводя в  $X_n$  новые переменные

$$\tilde{\xi}^\alpha = \int \psi_{(\alpha)}(\varphi^\alpha) d\varphi^{(\alpha)}, \quad (28)$$

получаем

$$n_a = \sigma {}^*n_a d\tilde{\xi}^\alpha; \quad m = \sigma {}^*m d\tilde{\xi}^\alpha; \quad n = \sigma {}^*n d\tilde{\xi}^\alpha, \quad (29)$$

откуда и следует, что в новой системе координат уравнения  $(n-2)$ -мерных нормированных поверхностей поля будут иметь вид

$$l^\alpha(\tilde{\xi}^\beta, \eta^e) = \frac{1}{\sigma(\tilde{\xi}^\beta)} l^\alpha(\eta^e). \quad (30)$$

Применяя полученные результаты к полю локальных гиперконусов в  $X_n$ , будем иметь:

**Теорема 3.** Поле локальных гиперконусов в  $X_n$  при  $n \geq 4$  будет постоянным в области  $T$  базисного  $X_n$  в том и только том случае, если в области  $T$  выполняются условия (24), а при  $n=4$  и условие (25).

Автор выражает признательность В. В. Вагнеру, под руководством которого выполнена настоящая работа.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
8 X 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Вагнер, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. 6, 257 (1948).
- <sup>2</sup> В. В. Вагнер, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. 8, 11 (1950).
- <sup>3</sup> S. Lie, G. Scheffers, Geometrie der Berührungstransformationen, 1, 1896.
- <sup>4</sup> В. Вагнер, Матем. сборн., 8, 3 (1940). <sup>5</sup> В. Вагнер, Ann. of Math., 49 (1), 14 (1948).



А. С. ШВАРЦ

## ГОМОЛОГИИ ПРОСТРАНСТВ ЗАМКНУТЫХ КРИВЫХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 17 VI 1957)

В заметке изучаются пространства замкнутых кривых на римановых многообразиях и связь этих пространств с замкнутыми геодезическими. Вычисляются гомологии пространств замкнутых кривых на некоторых многообразиях, в частности на сферах \*.

Пусть  $M$  — замкнутое риманово многообразие. Из замкнутых кривых, расположенных в многообразии  $M$ , можно составить ряд пространств.

Элементом пространства  $L = L_M$  замкнутых спрямляемых кривых с отмеченной точкой будем считать отображение  $f(t)$  отрезка  $[0; 1]$  в многообразии  $M$ , удовлетворяющее условию  $f(0) = f(1)$  и определяющее спрямляемую кривую, на которой параметр  $t$  пропорционален натуральному ( $t$  является приведенной длиной). В пространстве  $L$  вводится метрика с помощью формулы  $r(f, g) = \sup_{0 \leq t \leq 1} \rho(f(t), g(t)) + |J(f) - J(g)|$  (через  $\rho$

обозначено расстояние в многообразии  $M$ , через  $J(f)$  — длина кривой  $f$ ). В пространстве  $L$  действует группа  $K$  действительных чисел, приведенных по модулю 1. Именно, числу  $\alpha \in K$  и кривой  $f \in L$  ставится в соответствие кривая  $T_\alpha f$ , определяемая отображением  $T_\alpha f(t) = f(t - \alpha)$  (число  $t - \alpha$  приведено по модулю 1).

Пространство  $P = P_M$  ориентированных замкнутых спрямляемых кривых многообразия  $M$  определим как пространство, получающееся из пространства  $L$  с помощью отождествления элементов  $L$ , эквивалентных относительно группы  $K$ .

В пространствах  $L$  и  $P$  определена инволюция  $\varphi$ , ставящая в соответствие каждой кривой ту же кривую, проходящую в противоположном направлении (т. е. кривой, задаваемой отображением  $f(t)$ , ставится в соответствие кривая, задаваемая отображением  $f(1 - t)$ ). Отождествляя в пространствах  $L$  и  $P$  точки, эквивалентные относительно этой инволюции, получаем пространство  $\bar{L} = \bar{L}_M$  неориентированных замкнутых спрямляемых кривых с отмеченной точкой и пространство  $\bar{P} = \bar{P}_M$  неориентированных замкнутых спрямляемых кривых.

Гомотопический тип пространств  $L$ ,  $P$ ,  $\bar{L}$ ,  $\bar{P}$  зависит только от топологической структуры многообразия  $M$  (точнее говоря, только от гомотопического типа многообразия  $M$ ).

В пространствах  $L$ ,  $P$ ,  $\bar{L}$ ,  $\bar{P}$  выделяются подмножества, состоящие из одноточечных кривых (кривых длины 0). Эти подмножества обозначим соответственно через  $T$ ,  $N$ ,  $\bar{T}$ ,  $\bar{N}$ .

\* Гомологии пространств замкнутых кривых вычислялись ранее Морсом <sup>(1)</sup>, Фетом <sup>(2)</sup> и Боттом <sup>(3)</sup>. Однако Морс неправильно вычислил типовые числа невырожденной замкнутой геодезической (его результат неверен для кратных геодезических), вследствие чего его вычисление круговых чисел связности сферы не может считаться корректным. Это делает необоснованными результаты Фета. Прделанное Боттом вычисление ориентированных круговых чисел связности сферы также ошибочно.

**Теорема 1.** *Круговые числа связности многообразия  $M$  (circular connectivities <sup>(1)</sup>) равны числам Бетти  $*$  mod 2 пространства  $\bar{P}$  по модулю подмножества  $N$ . Ориентированные круговые числа связности многообразия  $M$  (sensed circular connectivities <sup>(3)</sup>) равны числам Бетти mod 2 пространства  $P$  по модулю подмножества  $N$ .*

В пространствах  $L, P, \bar{L}, \bar{P}$  задан непрерывный функционал  $J$  — длина кривой. Критические точки функционала  $J$  в пространствах  $L, P, \bar{L}, \bar{P}$  являются замкнутыми геодезическими многообразиями  $M$ .

**Теорема 2.** *Типовые числа  $m^i$  критического множества, отвечающего невырожденной замкнутой геодезической индекса  $i$  в пространстве  $L$  или  $\bar{L}$ , по любому полю даются формулами  $m^i = 1, m^{i+1} = 1$  или  $0, m^k = 0$  при  $k \neq i, i+1$  (по модулю 2 во всех случаях  $m^{i+1} = 1$ ).*

Набросок доказательства. Малую окрестность этого критического множества можно обычным способом продеформировать, не увеличивая длин кривых, в множество, состоящее из геодезических полигонов с фиксированным числом сторон. К функции, заданной на многообразии, составленном из полигонов, применимы результаты Ботта <sup>(3)</sup> о типовых числах невырожденного критического многообразия.

**Теорема 3.** *Типовые числа  $s$ -кратной невырожденной замкнутой геодезической  $g$  в пространстве  $P$  или  $\bar{P}$  по любому полю коэффициентов определяются индексом этой геодезической и индексами тех геодезических, повторением которых она является. Именно, если обозначить через  $h$  простую замкнутую геодезическую,  $s$ -кратным повторением которой является геодезическая  $g$ , через  $i(d)$  — индекс  $d$ -кратного повторения геодезической  $h$  и через  $d_p$  — наибольший делитель числа  $s$ , не делящийся на простое число  $p$ , то в случае, когда число  $i(2) - i(1)$  четно, типовые числа геодезической  $g$  даются формулами:  $m_0^{i(s)} = 1, m_k^h = 0$  при  $k \neq i(s); m_p^h = 1$  при  $i(d_p) + 1 \leq k \leq i(s); m_k^h = 0$  при остальных  $k$ , а в случае, когда число  $i(2) - i(1)$  нечетно, — формулами:  $m_0^h = m_p^h = 0$  для всех  $k$ , если  $p \neq 2, m_2^h = 1$  при  $i(d_2) + 1 \leq k \leq i(s); m_k^h = 0$  при остальных  $k$ .*

(Здесь через  $m_0^h, m_p^h$  обозначено  $k$ -е типовое число геодезической  $g$  по полю рациональных чисел, соответственно по простому модулю  $p$ ).

Группы гомологий пространства  $L$  удобно вычислять с помощью расслоения, получающегося, если поставить в соответствие каждой кривой из пространства  $L$  отмеченную на ней точку. Базой этого расслоения является многообразие  $M$ , а слоем — пространство  $\Omega$  замкнутых путей в многообразии  $M$ .

В случае, когда многообразие  $M$  гомеоморфно  $n$ -мерной сфере  $S^n$ , с помощью этого расслоения можно полностью вычислить кольца когомологий пространства  $L$ . В самом деле, в этом случае строение спектральной последовательности указанного расслоения легко выяснить, например, из сравнения со спектральной последовательностью расслоения подмножества пространства  $L$ , состоящего из окружностей с отмеченной точкой, на слои, состоящие из окружностей, проходящих через данную точку. Для нечетномерной сферы спектральная последовательность колец когомологий с коэффициентами в любом кольце  $A$  оказывается тривиальной, и, следовательно,  $H(L, A) = H(S^n, A) \otimes H(\Omega, A)$ . В случае, когда сфера  $S^n$  четномерна, этот результат имеет место по модулю 2. Для целых

\* Группы гомологий и когомологий топологического пространства определяются как предел прямого (соответственно обратного) спектра групп гомологий (соответственно когомологий), содержащихся в этом пространстве бикомпактов. Алгебра ( $i$ -мерная группа) когомологий пространства  $X$  с коэффициентами в кольце  $A$  обозначается через  $H(X, A)$  (соответственно  $H^i(X, A)$ ). В случае, когда область коэффициентов  $A$  является полем рациональных чисел, пишем просто  $H(X)$  и  $H^i(X)$ . Алгебру когомологий с бикомпактными носителями с коэффициентами в поле рациональных чисел обозначаем  $H_c(X)$ .

коэффициентов имеем  $E_2 \approx E_n$ ,  $E_{n+1} \approx E_\infty$  и  $d_n x_n^2 e_{2i+1} = 0$ ,  $d_n x_n^2 e_{2i} = 2x_n^2 e_{2i-1}$  (через  $e_i$  обозначен образующий элемент группы  $H^{i(n-1)}(\Omega, Z)$ ). Отсюда следует, что  $H^i(L, Z) = Z$  при  $i = 0$ ,  $i = (2k-1)(n-1)$  и  $i = (2k-1)(n-1) + 1$ ;  $H(L, Z) = Z_2$  при  $i = 2k(n-1) + 1$  и  $H^i(L, Z) = 0$  в остальных случаях ( $k$  пробегает натуральный ряд чисел). Умножение в кольце когомологий  $H(L, Z)$  тривиально.

С помощью этого же рассуждения можно вычислить алгебру  $H(L_M)$  в случае, когда многообразие  $M$  односвязно и алгебра  $H(M)$  является тензорным произведением алгебр с одной образующей. В этом случае пространство  $M$  может быть таким способом отображено на топологическое произведение  $M_1 \times \dots \times M_r$  полиэдров  $M_1, \dots, M_r$ , у каждого из которых алгебра  $H(M_i)$  имеет единственную образующую, что алгебра  $H(M_1 \times \dots \times M_r)$  отображается изоморфно на  $H(M)$ . Нетрудно проверить, что при соответствующем отображении пространства  $L_M$  в пространство  $L_{M_1 \times \dots \times M_r}$  алгебра  $H(L_{M_1 \times \dots \times M_r})$  изоморфно отображается на алгебру  $H(L_M)$ . Далее, очевидно, что пространство  $L_{M_1 \times \dots \times M_r}$  гомеоморфно пространству  $L_{M_1} \times \dots \times L_{M_r}$  и, следовательно, для того чтобы окончить вычисление алгебры  $H(L_M)$ , достаточно вычислить алгебру  $H(L_{M_i})$ . Оказывается, что в случае, когда размерность  $s$  единственной образующей алгебры  $H(M_i)$  нечетна, алгебра  $H(L_{M_i})$  является свободной антикоммутативной алгеброй с двумя образующими, одна из которых имеет размерность  $s$ , а другая  $s-1$ . В том случае, когда алгебра  $H(M_i)$  имеет образующую  $x$  четной размерности  $s$ , подчиненную соотношению  $x^m = 0$ , алгебра  $H(L_{M_i})$  имеет образующие  $t, e_j, f_k$  ( $j$  и  $k$  пробегает натуральный ряд) размерностей соответственно  $s, (j-1)(ms-2) + s-1, k(ms-2) + s$ , связанные соотношениями антикоммутативности и соотношениями  $e_j x^{m-1} = f_k x^{m-1} = x^m = e_j e_k = 0, e_j f_k = x e_{j+k}, f_j f_k = x f_{j+k}$ .

Кольца когомологий  $H(L, A)$  с помощью аналогичных методов нетрудно вычислить во всех случаях, в которых выше были вычислены кольца  $H(L, A)$ .

При вычислении гомологий пространства  $P$  удобно воспользоваться следующей леммой.

*Лемма. Пусть на пространстве  $X$  действует группа  $K$  действительных чисел, приведенных по модулю 1,  $X'$  — инвариантное относительно группы  $K$  подмногообразие пространства  $X$ , содержащее все точки, остающиеся на месте при каждом из преобразований группы  $K$ . Обозначим через  $Y$  (соответственно  $Y'$ ) пространство, получающееся из  $X$  (соответственно  $X'$ ) отождествлением точек, эквивалентных относительно группы  $K$ .*

*Существует спектральная последовательность с вторым членом  $E_2 = H(Y \bmod Y') \otimes H(S^1)$  и предельным членом  $E_\infty = GH(X \bmod X')$ , а также спектральная последовательность с вторым членом  $E_2 = H(B_K) \otimes H(X \bmod X')$  и предельным членом  $E_\infty = GH(X \bmod Y')$ .*

(Через  $B_K$  обозначено классифицирующее пространство группы  $K$ ).

Набросок доказательства. Исследуем сначала случай, когда  $X$  — бикомпакт и существует такое натуральное число  $n$ , что любому элементу группы  $K$ , не входящему в подгруппу  $K_n = \{0; \frac{1}{n}; \frac{2}{n}; \dots$

$\dots; \frac{n-1}{n}\}$ , соответствует преобразование, не имеющее неподвижных точек в  $X \setminus X'$ . Рассмотрим пространства  $\hat{X}$  и  $\hat{X}'$ , получающиеся из пространств  $X$  и  $X'$  отождествлением точек, эквивалентных относительно группы  $K_n$ . На пространстве  $\hat{X} \setminus \hat{X}'$  группа  $K/K_n$  действует без неподвижных точек. Спектральные последовательности алгебр когомологий с бикомпактными носителями по полю рациональных чисел получившие-



гося главного расслоенного пространства  $\hat{X} \setminus \hat{X}'$  с базой  $Y \setminus Y'$  и группой  $K/K_n$ , изоморфной  $K$ , и ассоциированного с ним <sup>(5)</sup> расслоенного пространства, гомотопически эквивалентного  $Y \setminus Y'$ , с базой  $B_K$  и слоем  $\hat{X} \setminus \hat{X}'$  являются искомыми. В самом деле, алгебра  $H_c(\hat{X} \setminus \hat{X}')$  (изоморфна алгебре  $H_c(X \setminus X')$  (см. <sup>(4)</sup>) и, следовательно, алгебре  $H(X \bmod X')$ .

Доказательство леммы для общего случая производится с помощью предельного перехода.

С помощью только что доказанной леммы можно полностью вычислить алгебры когомологий  $H(P)$ ,  $H(P \setminus N)$  и  $H(P \bmod N)$  в случае, когда многообразие  $M$  гомеоморфно сфере, а также в том случае, когда алгебра  $H(M)$  является внешней алгеброй с нечетномерными образующими.

Опишем здесь строение алгебры  $H(P \setminus N)$  в случае, когда многообразие  $M$  гомеоморфно  $n$ -мерной сфере. Если  $n = 2m + 1$ , то алгебра  $H(P \setminus N)$  имеет две образующие  $e$  и  $x$ , имеющие размерность соответственно  $n - 1$  и  $2$  и подчиняющиеся, кроме соотношений антикоммутативности, лишь соотношению  $ex = 0$ . Если  $n = 2m$ , то алгебра  $H(P \setminus N)$  имеет образующие  $x, f_1, f_2, f_3, \dots$  размерностей  $2, d, n - 1, 3(n - 1), 5(n - 1), \dots$ , связанные соотношениями антикоммутативности и соотношениями  $f_i f_j = f_j f_i = 0$ .

Алгебры когомологий  $H(\bar{P})$ ,  $H(\bar{P} \setminus \bar{N})$ ,  $H(\bar{P} \bmod \bar{N})$  легко вычислить, пользуясь тем, что они изоморфны подалгебрам алгебр  $H(P)$ ,  $H(P \setminus N)$ ,  $H(P \bmod N)$ , состоящим из элементов, инвариантных относительно инволюции  $\varphi^*$  (см. <sup>(4)</sup>). Если многообразие  $M$  гомеоморфно сфере  $S^{2m+1}$ , то на образующих алгебры  $H(P \setminus N)$  автоморфизм  $\varphi^*$  действует следующим образом:  $\varphi^* e = -e$ ,  $\varphi^* x = x$ . Если многообразие  $M$  гомеоморфно сфере  $S^{2m}$ , то действие автоморфизма  $\varphi^*$  в алгебре  $H(P \setminus N)$  определяется формулами  $\varphi^* x = x$ ,  $\varphi^* f_i = (-1)^i f_i$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
15 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Morse, Am. Math. Soc. Colloq Publ., 18, (1934). <sup>2</sup> А. И. Фет, ДАН 66, № 3, 347 (1949); 66, № 3, 569 (1949). <sup>3</sup> R. Bott, Ann. Math., 60, № 2, 248 (1954). <sup>4</sup> P. E. Conner, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 42, № 6, 349 (1956). <sup>5</sup> A. Borel, Ann. Math., 57, № 1, 115 (1953).

И. А. ЭЗРОХИ

О ФУНКЦИОНАЛАХ В ПРОСТРАНСТВАХ  $C_{s_1 \dots s_n}$  И  $L_{s_1 \dots s_n}^p$ ,  
АННУЛИРУЮЩИХСЯ НА ОБОБЩЕННЫХ МНОГОЧЛЕНАХ МНОГИХ  
ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 14 VI 1957)

Пусть  $V(f)$  — остаточный член формулы приближения, линейной <sup>(1)</sup> на некотором пространстве Банаха  $E$  и точной на некотором конечно-мерном подпространстве  $\Omega$ . Тогда  $V(f)$  линеен на  $E$  и аннулируется на  $\Omega$ .

Удобному представлению  $V(f)$  как на  $E$ , так и на его подпространствах в том случае, когда  $\Omega$  — множество многочленов не выше определенной степени, посвящен ряд работ <sup>(2-10)</sup>.

В настоящей заметке, обобщающей результаты Е. Я. Ремеза <sup>(3)</sup> и автора <sup>(9)</sup>, приводятся результаты о представлении  $V(f)$  в том случае, когда  $E = C_{s_1 \dots s_n} (L_{s_1 \dots s_n}^p)$  (по поводу обозначений и определений см. <sup>(9)</sup>),  $\Omega$  — определенная совокупность обобщенных многочленов.

Определение 1. Пусть выделено  $n$  систем линейно независимых функций  $\{u_{i, k_i}(x_i)\} \subset C_{2s_i-1}$ ,  $k_i = 0, 1, \dots, s_i - 1$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Тогда обобщенным многочленом относительно  $x_i$  ранга не выше  $s_i - 1$  будем называть функцию

$$\omega_{\mu_i}(x_1, \dots, x_n) = \sum_{k_i=0}^{\mu_i-1} c_{k_i}^i(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n) u_{i, k_i}(x_i) \quad (\mu_i \leq s_i),$$

где все  $c_{k_i}^i$  непрерывны.

Определение 2. Под  $W_{\mu_i} = W(u_{i, 0}, \dots, u_{i, \mu_i-1})$  будем понимать определитель Вронского, составленный из функций  $u_{i, 0}, \dots, u_{i, \mu_i-1}$ , а отличие его от нуля на  $[a_i, b_i]$  будем записывать так:  $W_{\mu_i} \neq 0$ .

Определение 3. Полагаем

$$D_{\mu_i}(f) = D_{\mu_i, x_i}(f, x_i) = \frac{W(u_{i, 0}(x_i), \dots, u_{i, \mu_i-1}(x_i), f(x_1, \dots, x_n))}{W(u_{i, 0}(x_i), \dots, u_{i, \mu_i-1}(x_i))}.$$

Определение 4. Впредь  $V_i(f)$  — функционал, аннулирующийся на совокупности  $\{\omega_{\mu_i}\}$  ( $\mu_i \leq s_i$ ), а  $V(f)$  — функции — онал, аннулирующийся на совокупности обобщенных многочленов  $\{\omega_{\mu_1 \dots \mu_n}\}$  ранга не выше  $s_i - 1$  ( $\mu_i \leq s_i$ ) по  $x_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ .

Теорема 1. Пусть  $V \in (C_{s_1 \dots s_n})^*$  (т. е.  $V(f)$  линеен на  $C_{s_1 \dots s_n}$ ), соответственно  $(L_{s_1 \dots s_n}^p)^*$ . Тогда, если для каждого  $i$  ( $i = 1, \dots, n$ )  $W_{s_i} \neq 0$ ,

то  $V(f) = \sum_{i=1}^n V_i(f)$ , где  $V_i \in (C_{s_i})^*$ , соответственно  $(L_{s_i}^p)^*$ .

Теорема 2. Пусть  $V_i \in (C_{s_i})^*$  и  $W_{s_i} \neq 0$ . Тогда

$$V_i(f) = \int \dots \int_{K_n} D_{s_i}(f) d^n g_{s_i}(x_1, \dots, x_n); \quad (1)$$

$$g_{s_i}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = \bar{V}_i(v_{s_i}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = \lim_{m \rightarrow \infty} V_i \left[ \int_{b_i}^{x_i} \theta_{x_i}^m(z) H_{s_i}(x_i, z) dz \cdot \prod_{j \neq i} \theta_{x_j}^m(x_j) \right]^*,$$

где  $H_{s_i}(x_i, z)$  — функция Коши <sup>(2)</sup> дифференциального уравнения  $D_{s_i}(f) = 0$ ,

$$\theta_{x_i}^m(x_i) = \begin{cases} 1, & \text{если } x_i \leq \bar{x}_i, \quad a_i < \bar{x}_i; \\ 0, & \text{если } x_i \geq \bar{x}_i + \frac{1}{m} \text{ или } \bar{x}_i = a_i; \\ 1 - m(x_i - \bar{x}_i), & \text{если } \bar{x}_i < x_i < \bar{x}_i + \frac{1}{m} \quad (i = 1, \dots, n), \end{cases}$$

причем функция  $g_{s_i}(x_1, \dots, x_n)$  обладает теми же свойствами, что и  $g_i(x_1, \dots, x_n)$  в теореме 1 <sup>(9)</sup>.

Теорема 3. Пусть  $V_i \in (L_{s_i}^p)^*$  и  $W_{s_i} \neq 0$ . Тогда

$$V_i(f) = \int_{K_{n-1}} \dots \int_{a_i}^{b_i} D_{s_i}(f) d_{x_{j \neq i}}^{n-1} \beta_{s_i}(x_1, \dots, x_n) dx_i, \quad (2)$$

где  $\beta_{s_i}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = \frac{\partial}{\partial x_i} \bar{V}_i(v_{s_i}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)$  и обладает теми же свойствами,

что и  $\beta_i(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)$  в теореме 2 <sup>(9)</sup>.

Теорема 4. Пусть  $F \in (C_{\mu_i})^*$ . Тогда

$$F(f) = \sum_{j_i=0}^{\mu_i-1} \int_{K_{n-1}} \dots \int \frac{\partial^{j_i} f(x_1, \dots, x_{i-1}, b_i, x_{i+1}, \dots, x_n)}{\partial x_i^{j_i}} \times \\ \times d_{x_{j \neq i}}^{n-1} g_{j_i}(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n) + \int_{K_n} \dots \int \frac{\partial^{\mu_i} f}{\partial x_i^{\mu_i}} d^n g_{\mu_i}(x_1, \dots, x_n),$$

где

$$g_{j_i}(\dots, \bar{x}_{i-1}, \bar{x}_{i+1}, \dots) = \bar{F}(\psi_{j_i}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_{i-1}, b_i, \bar{x}_{i+1}, \dots, \bar{x}_n) \quad (j_i = 0, \dots, \mu_i - 1),$$

$$g_{\mu_i}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = \bar{F}(\psi_{\mu_i}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)$$

и, например <sup>(9)</sup>,

$$\bar{F}(\psi_{\mu_i}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = \lim_{m \rightarrow \infty} F \left( \int_{b_i}^{x_i} \theta_{x_i}^m(z_i) \frac{(x_i - z_i)^{\mu_i-1}}{(\mu_i-1)!} dz_i \prod_{j \neq i} \theta_{x_j}^m(x_j) \right),$$

причем все функции  $g$  ограниченной вариации по всем переменным и непрерывны справа внутри  $K_n$  <sup>(7,8)</sup>.

Рассмотрим теперь дифференциальные комплексы <sup>(3,7,8)</sup>

$$(f, \bar{f}_{x_i}^{(\mu_i)})_{\mu_i} = (f(x_1, \dots, x_n), \bar{f}_{x_i}^{(j_i)}(x_1, \dots, x_{i-1}, b_i, x_{i+1}, \dots, x_n),$$

$$0 \leq j_i \leq \mu_i - 1, \bar{f}_{x_i}^{(\mu_i)}(x_1, \dots, x_n)),$$

\* Мы не останавливаемся на том, что значения функции  $g_{s_i}(x_1, \dots, x_n)$  можно изменить на исчислимом множестве точек по каждой переменной внутри  $K_n$ , не меняя при этом функционала. Впредь это равенство служит определением  $g_{s_i}$ .

\*\* Очевидно, что значения функции  $\beta_{s_i}$  можно изменить на множестве меры нуль по  $x_i$ , не меняя при этом функционала (см., кроме того, предыдущую сноску). Впредь это равенство служит определением  $\beta_{s_i}$ .



члены которых связаны соотношением:

$$\begin{aligned} f(x_1, \dots, x_n) = & \sum_{j_i=0}^{\mu_i-1} f_{x_i}^{(j_i)}(\dots x_{i-1}, b_i, x_{i+1}, \dots) \frac{(x_i - b_i)^j}{j!} + \\ & + \int_{b_i}^{x_i} \bar{f}_{x_i}^{(\mu_i)}(\dots x_{i-1}, z_i, x_{i+1}, \dots) \frac{(x_i - z_i)^{\mu_i-1}}{(\mu_i-1)!} dz_i, \end{aligned}$$

где интеграл понимается в смысле Лебега.

Пусть  $C_{\mu_i}''$  — пространство комплексов, у которых  $\bar{f}_{x_i}^{(\mu_i)}$  измеримы по Борелю (7), с нормой, равной наибольшей из точных верхних границ абсолютных величин членов комплекса. Тогда распространяем  $F \in (C_{\mu_i})^*$  на  $C_{\mu_i}''$  так:

$$F[(f, \bar{f}_{x_i}^{(\mu_i)})_{\mu_i}] = \sum_{j_i=0}^{\mu_i-1} \int_{K_{n-1}} \dots \int f_{x_i}^{(j_i)} d_{x_j \neq i}^{n-1} g_{ji} + \int_{K_n} \dots \int \bar{f}_{x_i}^{(\mu_i)} d^n g_{\mu_i},$$

где интегралы из теоремы 4 понимаются уже в смысле Стильтьеса — Лебега.

**Теорема 5.** Пусть  $V_i \in (C_{s_i-k})^*$  ( $1 \leq k \leq s_i$ ) и  $W_{\mu_i} \neq 0$ . Тогда для  $f \in L_{\mu_i}^p$  ( $s_i - k < \mu_i \leq s_i$ )  $V_i(f)$  имеет вид (2), а для  $f \in C_{\mu_i}$  еще и вид (1), всюду с заменой индекса  $s_i$  на  $\mu_i$ . При этом для каждого  $m$  ( $1 \leq m < \mu_i - s_i + k$ ) везде, а при  $m = \mu_i - s_i + k$  — за всевозможными исключениями по  $x_i$

$$\frac{\partial^{m-1} \beta_{\mu_i}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)}{\partial \bar{x}_i^{m-1}} = -V_i[\lambda_{\mu_i-m, \bar{x}_1 \dots \bar{x}_n}^{(\mu_i)}, \lambda_{0, \bar{x}_1 \dots \bar{x}_n}^{(\mu_i)}]_{\mu_i-m},$$

причем правая часть равна нулю при  $\bar{x}_i = a_i$ ,  $\bar{x}_i = b_i$  и непрерывна справа

внутри  $K_n$ , а  $g_{\mu_i} = \int_{a_i}^{x_i} \beta_{\mu_i} dx_i$  и

$$\begin{aligned} \lambda_{\mu_i-m, \bar{x}_1 \dots \bar{x}_n}^{(\mu_i)}(x_1, \dots, x_n) &= \prod_{j=1}^n \theta_{\bar{x}_j}(x_j) \frac{\partial^{m-1} H_{\mu_i}(x_i, \bar{x}_i)}{\partial \bar{x}_i^{m-1}}, \\ \lambda_{0, \bar{x}_1 \dots \bar{x}_n}^{(\mu_i)}(x_1, \dots, x_n) &= \prod_{j=1}^n \theta_{\bar{x}_j}(x_j) \frac{\partial^{\mu_i-1} H_{\mu_i}(x_i, \bar{x}_i)}{\partial x_i^{\mu_i-m} \partial \bar{x}_i^{m-1}}. \end{aligned}$$

**Теорема 6.** Если  $V_i \in (C_{s_i-\mu_i})^*$ ,  $s_i \geq \mu_i > k \geq 1$ ,  $W_{s_i} \neq 0$ ,  $W_{s_i-k} \neq 0$ , то

$$\beta_{s_i}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = - \int_{a_i}^{x_i} H_{s_i, s_i-k}(z_i, \bar{x}_i) \beta_{s_i-k}(\bar{x}_1, \dots, z_i, \dots, \bar{x}_n) dz_i,$$

где  $H_{s_i, s_i-k}(x_i, \bar{x}_i)$  — функция Коши дифференциального оператора  $Q_{s_i, s_i-k}$ ,  $D_{s_i}(f) = Q_{s_i, s_i-k}(D_{s_i-k}(f))$ .

Последние две теоремы позволяют судить и о числе перемен знака функций  $\beta_{\mu_i}$  (4, 8, 9).

Остается отметить, что при условии  $u_{i,0} = 1$  ( $i = 1, \dots, n$ ) имеют место утверждения, аналогичные как по форме, так и по доказательству

всем результатам, установленным в <sup>(9)</sup> (стр. 399—413), с соответствующей заменой слов и символов: «многочлен», «степень»,  $\varphi_{n-1, \bar{x}}(x)$ ,  $\partial^\mu f / \partial x^\mu$  на «обобщенный многочлен», «ранг»,  $\lambda_{\mu-1, \bar{x}}^{(\mu)}(x)$ ,  $D_\mu(f)$  (если  $W_\mu \neq 0$ ).

Пример. Пусть дана кубатурная формула

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi^2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 - \sum_{k=1}^9 A_k f(x_1^k, x_2^k) &= V(f), \\ A_1 = A_2 = A_3 = A_4 &= \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)^2, \\ A_5 = A_6 = A_7 = A_8 &= \frac{2\pi - 4}{\pi^2}, \quad A_9 = \frac{12 - 4\pi}{\pi^2}, \\ -x_1^1 = x_1^2 = x_1^3 = -x_1^4 &= -x_2^1 = -x_2^2 = x_2^3 = x_2^4 = \frac{\pi}{2}, \\ -x_1^5 = x_1^7 = -x_2^6 &= x_2^8 = \frac{\pi}{3}, \\ x_1^6 = x_1^8 = x_1^9 = x_2^5 &= x_2^7 = x_2^9 = 0. \end{aligned}$$

Она точна для обобщенных многочленов ранга не выше 3 по каждой переменной, где для  $i = 1, 2$

$$u_{i,0}(x_i) \equiv 1, \quad u_{i,1}(x_i) = x_i, \quad u_{i,2}(x_i) = \cos x_i, \quad u_{i,3}(x_i) = \sin x_i.$$

Тогда для  $f \in C_{4,4}$

$$\begin{aligned} V(f) &= \frac{1}{144} (105\pi^2 - 520\pi + 644) \left\{ \left( \frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) f(\xi_1, \eta_1) + \left( \frac{\partial^4}{\partial y^4} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) f(\xi_2, \eta_2) \right\} - \\ &- \frac{1}{144} (117\pi^2 - 560\pi + 652) \left\{ \left( \frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) f(\xi_3, \eta_3) + \left( \frac{\partial^4}{\partial y^4} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) f(\xi_4, \eta_4) \right\}. \end{aligned}$$

Украинская сельскохозяйственная академия

Поступило  
12 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Б а н а х, Курс функціонального аналізу. Радянська школа, 1946. <sup>2</sup> Э. Г у р с а, Курс матем. анализа, 2, ч. 2, 1933. <sup>3</sup> Е. Я. Р е м е з, Тр. Инст. матем. АН УССР, 3, Киев (1939). <sup>4</sup> Е. Я. Р е м е з, Тр. Инст. матем. АН УССР, 4, Киев (1940). <sup>5</sup> А. S a r d, Acta Math., 84, 319 (1951). <sup>6</sup> А. S a r d, Proc. Internat. Congr. Math. Amsterdam, 2, 1954. <sup>7</sup> Т. Г. Э з р о х и, Научн. зап. Киевск. пед. инст., 16, № 5 (1954). <sup>8</sup> Т. Г. Э з р о х и, И. А. Э з р о х и, Изв. Киевск. политехн. инст., 19 (1956). <sup>9</sup> И. А. Э з р о х и, Матем. сборн., 38 (80), 4 (1956). <sup>10</sup> С. М. Н и к о л ь с к и й, Изв. АН СССР, сер матем., 16, № 2, 181 (1952).

Е. А. КРАСИЛЬЩИКОВА

# НЕУСТАНОВИВШИЕСЯ ДВИЖЕНИЯ КРЫЛА КОНЕЧНОГО РАЗМАХА В СЖИМАЕМОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 13 VI 1957)

1. Исследуются пространственные движения сжимаемой жидкости, вызванные неустановившимся движением крыла конечного размаха внутри безграничного объема жидкости, покоящейся в бесконечности. Мы рассматриваем движение крыла при таких условиях, когда оно вызывает малые возмущения. Задача линеаризуется и делается общепринятые предположения теории тонкого крыла<sup>(1,2)</sup>. Решение строится в неподвижных осях координат  $xOyz$ , определяющих пространство движения крыла.

Закон движения крыла задан в виде

$$x = F(t), \quad (1)$$

где  $F$  — произвольная непрерывная функция времени.

Нормальная составляющая скорости задана в виде

$$v_n = -F'(t)\beta(x, y, t) + A_1(x, y, t) = A(x, y, t), \quad (2)$$

где функция  $\beta$  (угол атаки элементов крыла) и  $A_1$  заданы в каждой точке поверхности крыла и являются интегрируемыми функциями своих аргументов. Первое слагаемое соответствует основному движению крыла, второе — малым добавочным движениям крыла, в которых поверхность крыла может деформироваться. Потенциал скорости удовлетворяет трехмерному волновому уравнению.

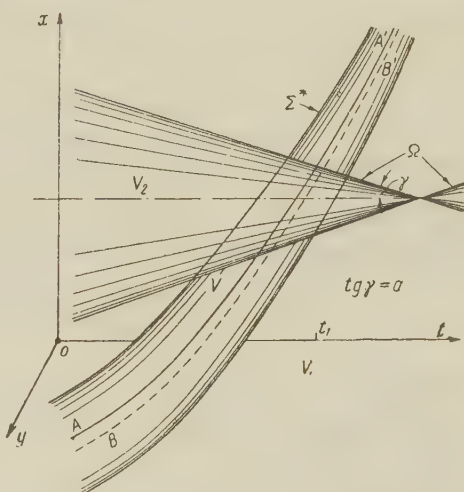


Рис. 1

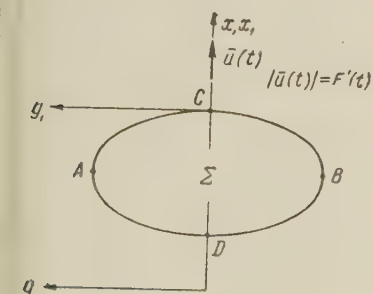


Рис. 2

$$a^2\varphi_{xx} + a^2\varphi_{yy} + a^2\varphi_{zz} - \varphi_{tt} = 0.$$

2. Введем в рассмотрение пространство четырех измерений, определяемое координатами  $x, y, z$  и  $t$ , и сформулируем краевую задачу<sup>(3)</sup>.

Найти функцию  $\varphi(x, y, z, t)$ , которая удовлетворяет волновому уравнению, производные которой исчезают в бесконечности и которая в пространстве переменных  $(x, y, t)$  удовлетворяет следующим граничным условиям: в



области  $V$  (рис. 1) производная  $\dot{\varphi}_z = A(z, y, t)$ ; в области  $V_1$  производная  $\varphi_t = 0$ ; в области  $V_2$  функция  $\varphi = 0$ .

Область  $V$  ограничена поверхностью  $\Sigma^*$ , которая представляет собой геометрическое место кривых, изображающих законы движения точек контура крыла. Область  $V_1$  ограничена двумя плоскостями, касательными к поверхности  $\Sigma^*$  вдоль кривых  $AA'$  и  $BB'$ , и частью поверхности  $\Sigma^*$ , которая образована кривыми, изображающими законы движения точек заднего края крыла. Кривые  $AA'$  и  $BB'$  соответственно изображают законы движения точек  $A$  и  $B$ , крайней левой и крайней правой точек контура крыла. Область  $V_2$  есть часть пространства  $(xyt)$ , расположенная вне области  $V + V_1$ .

На рис. 2 плоская область  $\Sigma$  представляет собой проекцию крыла на плоскость  $xOy$  в некоторый момент времени  $t_1$ .

3. Обратимся к решениям уравнения

$$(u_1^2 - a^2) \varphi_{1xx} - a^2 \varphi_{1yy} - a^2 \varphi_{1zz} + \varphi_{1tt} + 2u_1 \varphi_{1tx} = 0 \quad (3)$$

вида ((4), гл. 1, § 3)

$$\varphi^*(x, y, z, t) = \frac{f\left\{\xi, \eta, t - \frac{u_1(x - \xi)}{u_1^2 - a^2} + \frac{a}{u_1^2 - a^2} \sqrt{(x - \xi)^2 - k^2(y - \eta)^2 - k^2 z^2}\right\}}{V(x - \xi)^2 - k^2(y - \eta)^2 - k^2 z^2} \quad (4)$$

$$\left(k^2 = \frac{u_1^2}{a^2} - 1\right),$$

где  $f$  является произвольной функцией своих аргументов.

В каждой точке  $M(\xi, \eta, 0)$  плоскости  $xOy$  поместим источники с потенциалами  $\varphi^*$ .

Формула (4) показывает, что переменные

$$\xi, \quad \eta, \quad \tau = t - \frac{u_1(x - \xi)}{u_1^2 - a^2} + \frac{a}{u_1^2 - a^2} \sqrt{(x - \xi)^2 - k^2(y - \eta)^2 - k^2 z^2} \quad (5)$$

удовлетворяют уравнению

$$(u_1^2 - a^2)(t - \tau)^2 + (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2 - 2u_1(x - \xi)(t - \tau) = 0. \quad (6)$$

Это уравнение является уравнением поверхности в пространстве  $xyt$ , которая может быть получена в результате пересечения четырехмерного характеристического коноида уравнения (3) с гиперплоскостью  $\zeta = 0$ .

Вследствие линейности уравнения (3) его решением является функция

$$\varphi_1(x, y, z, t) = \iint \frac{f\left\{\xi, \eta, t - \frac{u_1(x - \xi)}{u_1^2 - a^2} + \frac{a}{u_1^2 - a^2} \sqrt{(x - \xi)^2 - k^2(y - \eta)^2 - k^2 z^2}\right\}}{V(x - \xi)^2 - k^2(y - \eta)^2 - k^2 z^2} d\xi d\eta \quad (7)$$

Вводя в (7) новые переменные интегрирования  $\theta$  и  $\tau$

$$\xi = x + u_1(t - \tau) - \sqrt{a^2(t - \tau)^2 - z^2} \sin \theta, \quad (8)$$

$$\eta = y - \sqrt{a^2(t - \tau)^2 - z^2} \cos \theta$$

и дифференцируя полученное выражение по  $z$ , придем к известному соотношению ((4), гл. I, § 3)

$$\dot{f}(x, y, t) = -\frac{1}{2\pi} \varphi_{1z}(x, y, 0, t). \quad (9)$$

Введем элемент  $dS_1$  поверхности (6) и представим решение (7) в виде

$$\varphi_1(x, y, z, t) = \frac{u_1^2 - a^2}{2\pi} \iint_{S_1(x, y, z, t)} \frac{\varphi_{1z} \left\{ \xi, \eta, t - \frac{u_1(x - \xi)}{u_1^2 - a^2} + \frac{a}{u_1^2 - a^2} r^* \right\}}{V(u_1^2 - a^2)^2 r^{*2} + [a(x - \xi) - u_1 r^*]^2 + a^2 k^4 (y - \eta)^2} dS_1 \quad (10)$$

$$(r^* = V(x - \xi)^2 - k^2(y - \eta)^2 - k^2 z^2),$$

где область интегрирования  $S_1$  есть поверхность, определяемая уравнением (6).

Полагая в (10) постоянную величину  $u_1 = 0$ , получим решение волнового уравнения в виде

$$\varphi(x, y, z, t) = -\frac{a}{2\pi} \iint_{S(x, y, z, t)} \frac{\varphi_z \left\{ \xi, \eta, t - \frac{1}{a} V(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2 \right\}}{V(1 + a^2)(x - \xi)^2 + (1 + a^2)(y - \eta)^2 + a^2 z^2} dS, \quad (11)$$

где область интегрирования  $S$  есть поверхность простирающейся в бесконечность той ветви гиперболоида

$$(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2 - a^2(t - \tau)^2 = 0, \quad (12)$$

которая соответствует значениям  $\tau < t$ .

4. Формулу (11) применим к краевой задаче. Эта формула решает задачу эффективно для таких совокупностей переменных  $x, y, z$  и  $t$ , для которых в области интегрирования  $S$  производная  $\varphi_z$  является всюду известной.

В частности, по формуле (11) можно вычислить потенциал скорости всюду на поверхности крыла, когда крыло неограниченно долго движется со сверхзвуковой скоростью и когда форма крыла в плане такая, что выполняются условия ((4), гл. I, § 3)

$$\left| \frac{\Psi'(x_1) F'(t)}{\sqrt{\Psi'^2(x_1) + 1}} \right| \geq a, \quad (13)$$

$$\left| \frac{X'(x_1) F'(t)}{\sqrt{X'^2(x_1) + 1}} \right| \geq a, \quad (14)$$

соответственно на кривых  $ACB$  и  $ADB$ , которые образуют контур крыла и заданы уравнениями  $y_1 = \Psi(x_1)$  и  $y_1 = X_2(x_1)$  в подвижных осях координат (где  $y_1 = y$ ,  $x_1 = x - F(t)$ ), если в (11) положить  $\varphi_z(\xi, \eta, \tau) = A(\xi, \eta, \tau)$ .

Если скорость движения крыла является сверхзвуковой и выполняются условия (13) и (14), то для любой точки на поверхности крыла область интегрирования  $S$  не выходит за пределы области  $V$ , где производная  $\varphi_z$  задана (рис. 3).

В общем случае при произвольной совокупности переменных  $x, y, z, t$  в части области  $S$  производная  $\varphi_z$  оказывается неизвестной. Для того чтобы формула (11) отвечала решению задачи, необходимо определить  $\varphi_z$  всюду в области интегрирования  $S$  из интегральных уравнений, построенных на основе граничных условий задачи в области  $V_1$  или  $V_2$  пространства  $xyt$ .

При исследовании различных вариантов неустановившихся движений крыла существенную роль играет семейство конусов (12) при  $z = 0$ . Эти

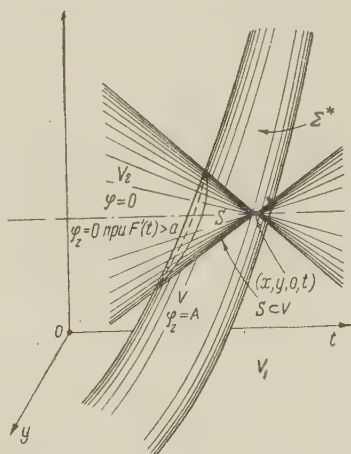


Рис. 3

конусы выполняют такую же роль, какую выполняют семейства прямых линий  $X_1$  и  $X_2$  при построении решений плоских задач (<sup>3</sup>), стр. 398). Один из конусов  $\Omega$  этого семейства изображен на рис. 1.

Результаты остаются в силе, когда скорость движения крыла изменяется внезапно; когда в процессе движения крыла вид добавочных неустановившихся движений крыла изменяется неоднократно, при этом точки поверхности крыла могут включаться одновременно в добавочные движения, когда установившееся движение крыла чередуется с неустановившимся. В этих случаях с точки зрения вида задаваемой функции  $A(x, y, t)$  область  $V$  разделяется заданными поверхностями на ряд областей. Результаты также остаются в силе, когда площадь поверхности крыла изменяется на конечную величину, что скажется на виде задаваемой границы  $\Sigma^*$  этой области.

Институт механики  
Академии наук СССР

Поступило  
11 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Некрасов, Теория крыла в нестационарном потоке, Изд. АН СССР, 1947. <sup>2</sup> Л. И. Седов, Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики, 1950. <sup>3</sup> Е. А. Красильщикова, ДАН, 94, № 3 (1954). <sup>4</sup> Е. А. Красильщикова, Крыло конечного размаха в сжимаемом потоке, 1952.



Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ, Р. И. БАШИРОВ,  
А. З. ДАЙБОВ и И. М. ЦИДИЛЬКОВСКИЙ

# О ВЛИЯНИИ ЭФФЕКТА «УВЛЕЧЕНИЯ» НА ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕЛЕНИДЕ ВИСМУТА

Селенид висмута принадлежит к классу хорошо проводящих полупроводников, которым в последние годы в связи с их широким практическим применением посвящено много исследований. Электрические свойства  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  изучались Кюллита и Коноровым (1,2). Изучение термомагнитных эффектов позволило, как показано будет ниже, выяснить некоторые новые особенности взаимодействия

носителей тока с кристаллической решеткой. Нами исследованы электропроводность, эффект Холла, термоэдс, поперечный и продольный эффекты Нернста — Эттингсгаузена (Н.—Э.) на 10 поликристаллических образцах селенида висмута, изготовленных горячей прессовкой или медленным охлаждением расплава. Методика измерений аналогична описанной ранее (3,4), измерения производились в температурном интервале 120—700° К. Ниже приводятся результаты измерений 6 образцов. По знаку эффекта

Холла и термоэдс при низких температурах образцы №№ 1 и 3 — дырочные, остальные электронные. Концентрации дырок (электронов), вычисленные по эффекту Холла при  $T < 200^\circ \text{К}$  (в  $\text{см}^{-3}$ ): у образца № 1  $1,2 \cdot 10^{19}$ , № 2  $1,6 \cdot 10^{18}$ , № 3  $1,9 \cdot 10^{19}$ , № 4  $1,2 \cdot 10^{18}$ , № 5 (литой)  $1,5 \cdot 10^{19}$ , № 6  $1,7 \cdot 10^{19}$ . На рис. 1 представлены графики температурной зависимости коэффициента поперечного эффекта Н.—Э.

$$Q = E_y / \left( \frac{\partial T}{\partial x} H_z \right)$$

( $E_y$  — поле эффекта Н.—Э.,  $\partial T / \partial x$  — градиент температуры,  $H_z$  — напряженность магнитного поля).

У образца № 2 (и у двух других образцов, данные для которых не приводятся) в области 120—200° К  $|Q| \sim T^{-1,3}$ , у образца № 4 (и еще у одного аналогичного)  $|Q| \sim T^{1,3}$  (рис. 2). Такую зависимость эффекта Н.—Э. от температуры нельзя объяснить при помощи обычной формулы для случая слабых магнитных полей ( $uH/c \ll 1$ ,  $u$  — подвижность носителей тока,  $c$  — скорость света):

$$Q_0 = \frac{1-n}{2} a_n \frac{k}{e} u, \quad (1)$$

где  $n$  определяется соотношением между длиной свободного пробега носителя тока  $l$  и его скоростью  $v$ :  $l = l_0(T)v^n$ ,  $a_n \sim 1$ .

У кристаллов с преобладающей гомеоплярной связью, каким, по-видимому, является и селенид висмута, при рассеянии носителей тока на

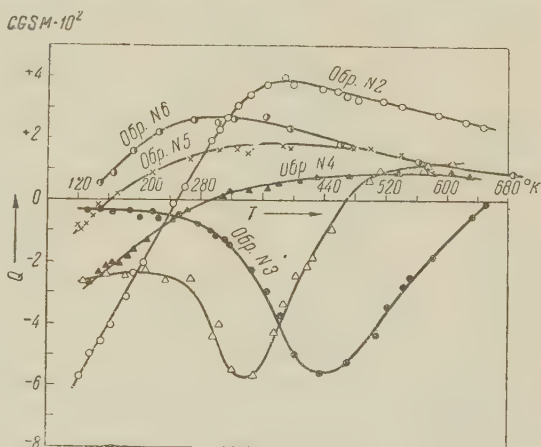


Рис. 1

акустических колебаниях решетки согласно теории  $n = 0$ , и эффект Н.—Э. должен быть положительным. Отрицательный знак эффекта при низких температурах можно было бы отнести за счет рассеяния на ионизованных атомах примеси, для которого  $n = 4$ . Но в этом случае мы сталкиваемся с двумя трудностями:

1) Подвижности, вычисленные по формуле (1) и по эффекту Холла, значительно различаются между собой: например, при  $200^\circ \text{K}$   $u_x \approx 10u_H$ .

2) Согласно (1) температурная зависимость  $Q$  определяется температурной зависимостью подвижности. Однако по данным эффекта Холла и электропроводности у образцов №№ 2, 4 и 5 ниже  $450^\circ \text{K}$   $u \sim T^{-0,5} - T^{-1,0}$ .

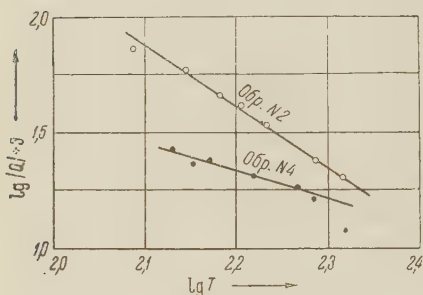


Рис. 2

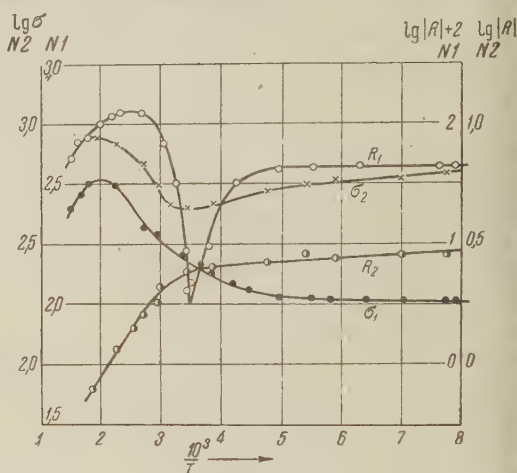


Рис. 3

Можно предположить, что в исследованной низкотемпературной области эффект Н.—Э. у образца  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  № 2 определяется главным образом увлечением электронов фононами <sup>(5)</sup>. Согласно расчету Гуревича и Образцова <sup>(6)</sup>, увлечение должно у невырожденных полупроводников сказаться на эффекте Н.—Э. сильнее, чем на термоэдс. Это экспериментально подтверждено в работе Мочан, Образцова и Крыловой <sup>(7)</sup>, в которой подробно исследован высокоомный p-Ge.

Предположение о влиянии увлечения на эффект Н.—Э. у образца № 2 подтверждается измерениями термоэдс (рис. 4). От  $120^\circ \text{K}$  до  $160^\circ \text{K}$  коэффициент термоэдс  $\alpha$  убывает по абсолютной величине согласно закону  $|\alpha| \sim T^{-1,5}$ . Убывание  $|\alpha|$  с ростом  $T$  при низких температурах наблюдалось на монокристаллах серого олова, Ge, Si и InSb рядом авторов <sup>(8-13)</sup>, которые объясняли его эффектом увлечения. Зависимость  $\alpha(T)$  у поликристаллического  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  № 2 также можно объяснить влиянием увлечения электронов фононами. При рассеянии электронов лишь на фононах можно термоэдс приближенно представить в виде суммы электронной части  $\alpha_s$  и фононной (обусловленной увлечением)  $\alpha_\phi$  <sup>(12)</sup>:

$$\alpha = \alpha_s + \alpha_\phi = \pm \frac{k}{T} \left( 2 - \frac{\mu}{kT} \right) \pm \frac{\omega^2 \tau_\phi}{uT}, \quad (2)$$

где  $\mu$  — химический потенциал,  $\tau_\phi$  — время релаксации фононов,  $\omega$  — скорость звука, знаки + и — относятся соответственно к дырочным и электронным полупроводникам. По экспериментальной кривой  $\alpha(T)$  мы нашли температурную зависимость  $\alpha_\phi$ . Считая, что в интервале  $170-300^\circ \text{K}$   $\alpha \approx \alpha_s$ , можно, используя данные по эффекту Холла, вычислить эффективную массу электронов  $m_-$ . Она оказалась равной  $0,18 m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона). Затем, пользуясь найденным значением эффективной массы, вычисляем  $\alpha_s$  в интервале  $120-160^\circ \text{K}$ . Рассчитанные

таким образом значения  $\alpha_f$  подчиняются закону:  $|\alpha_f| \sim T^{-2.8}$ . Используя температурные зависимости  $u$  и  $\alpha_f$ , находим из (3):  $\tau_f \sim T^{-2.3}$ .

Более слабая зависимость  $Q(T)$ , наблюдаемая у образца № 4 с концентрацией электронов даже несколько меньшей, чем у образца № 2, может быть объяснена влиянием рассеяния фононов на границах зерен (при увеличении в 15—20 раз четко видно, что образец № 4 значительно более мелкозернистый, чем образец № 2).

И менее крутой температурной зависимостью подвижности, что должно приводить к уменьшению показателя степени в зависимости  $\tau_f \sim T^{-\gamma}$ .

В работе (10) показано на примере Ge, что при 100—150° К увеличение концентрации примесей от  $\sim 10^{14}$  см $^{-3}$  до  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$  не приводит к уменьшению  $\alpha_f$ . То же должно быть, естественно, справедливо для  $Q_f$ . Наши опыты с селенидом висмута показывают, что при концентрациях носителей тока  $N \sim 10^{18}$  см $^{-3}$  влияние увлечения на эффект Н.—Э. и термоэдс является определяющим. Что касается образцов с  $N \sim 10^{19}$  см $^{-3}$ , то можно утверждать, что чем выше концентрация, тем меньшую роль играет увлечение (у Bi $_2$ Se $_3$  № 6 оно вовсе не сказывается) и что у дырочных образцов влияние увлечения больше, чем у электронных (у всех дырочных образцов наблюдаются при низких температурах лишь отрицательные области  $Q$ ).

У Bi $_2$ Se $_3$  № 2 был также исследован продольный эффект Н.—Э. (изменение термоэдс в магнитном поле). Эффект оказался сравнительно малым, но было установлено, что с ростом температуры от 120° К до 160° К  $\Delta\alpha = \alpha(H) - \alpha(0)$  убывает в согласии с теорией (6).

Положительная часть кривой  $Q(T)$  у образцов №№ 2, 5 и 6 определяется обычным рассеянием носителей тока на фононах и описывается формулой (1). Расчет подвижности электронов по (1) при  $n = 0$  (рассеяние на акустических колебаниях) вблизи максимума  $Q(T)$ , где ни эффект увлечения, ни появление второго рода носителей тока существенно не сказываются, на эффекте Н.—Э., приводит к значениям  $u_{нэ}$ , хорошо совпадающим с холловскими подвижностями. Так, например, при 360° К у Bi $_2$ Se $_3$  № 2  $u_{нэ} = 760$  см $^2$ /в.сек, а  $u_x = 780$  см $^2$ /в.сек. При температурах выше 450° К, при которых по данным  $R$ ,  $\sigma$  и  $\alpha$  в проводимости начинают участвовать дырки, постоянная Н.—Э. должна была бы изменить знак. Отсутствие перемены знака в области смешанной проводимости может быть объяснено большой величиной отношения подвижностей электронов и дырок. Это предположение подтверждается сопоставлением холловских подвижностей в электронных и дырочных образцах и эффективных масс, вычисленных по термоэдс, оценкой  $b$  по эффекту Н.—Э. и др. Для температур ниже 200° К отношение подвижностей электронов и дырок, оцененное по эффекту Холла для образцов №№ 2 и 3, составляет  $\approx 13$ . Из отношения эффективных масс находим  $b \approx (m_+/m_-)^{1/2} \approx 12$ . Если положить, что при температурах, где у образцов №№ 1 и 3  $Q$  изменяет знак,  $N_+ \approx N_-$ , то используя ширину запрещенной зоны  $\Delta E = 0,27$  эв, определенную по зависимости  $\ln RT^{1/2}$  от  $1/T$  до  $T = 800^\circ$  К, легко найти  $b \approx 16$  для образца Bi $_2$ Se $_3$  № 3 и  $b \approx 17$  для образца № 1. Можно также оценить  $b$  по отношению максимального значения постоянной Холла у дырочных образцов в области смешанной проводимости к значению  $R$  в примесной

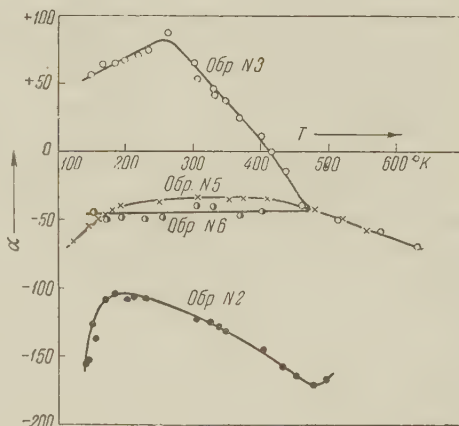


Рис. 4



области:  $|R_{\text{макс}}|/R_{\text{прим}} = (b-1)^2/4b$ . Для образца № 1 получаем  $b \approx 13$  для образца № 3  $b \approx 12$ .

По данным  $R$  и  $\sigma$ , а также по высокотемпературной части графиков  $Q(T)$  у образца № 2 и у других образцов выше  $450^\circ\text{K}$  закон изменения подвижности  $\mu \sim T^{-0,5} \div T^{-1,0}$  сменяется законом  $\mu \sim T^{-1,5}$ . Более сильная зависимость  $\mu(T)$  при малой ширине запрещенной зоны приводит к тому что выше  $\approx 500^\circ\text{K}$   $\sigma$  начинает убывать (рис. 3).

Зависимости  $Q(T)$  у образцов № 1 и № 3 подобны. Различия состоят в том что минимум  $Q(T)$  у образца № 3 расположен при более высокой температуре, чем у образца № 1, и что при низких температурах  $|Q|$  у образца № 1 больше, чем у № 3 в  $\sim 4$  раза. Это различие можно объяснить тем что концентрация дырок в образце № 1 при низких температурах в 1,5–2 раза меньше, чем в № 3. Минимум, связанный как и в случае  $\text{Ge}$ , появлением носителей тока другого вида, при больших концентрациях носителей должен быть смещен в сторону более высоких температур. При низких температурах электронный газ в обоих образцах вырожден. Если использовать оценку эффективной массы дырок ( $m_+ = 0,5 m_0$ ), произведенную по данным термоэдс в районе  $200\text{--}280^\circ\text{K}$ , где применима формула Писаренко, то легко вычислить приведенный химический потенциал  $\mu/kT$ . При  $130^\circ\text{K}$  у образца № 1 этот потенциал равен  $\approx 3$ , у образца № 3  $\approx 5$ , т. е. во втором случае электронный газ вырожден сильнее. Такое различие величин  $\mu/kT$  должно, согласно расчетам Райта (<sup>14</sup>), соответствовать различию постоянных  $Q_3$  в 2 раза. Наблюдаемое же различие величин  $Q$  можно объяснить, если дополнительно учесть механизм увлечения который у образца № 1 должен сказываться сильнее. Отрицательный знак  $Q$  при низких температурах может также быть объяснен, как уже упоминалось, влиянием эффекта увлечения. Следует отметить, что при высокой концентрации ионизованных атомов примеси рассеяние носителей тока на них также приводит к отрицательному знаку  $Q$ . Отсутствие у кривых  $Q(T)$  для дырочных образцов №№ 1 и 3 положительной области, соответствующей рассеянию носителей тока на акустических фоновых, связано с появлением при сравнительно низких температурах электронов проводимости (у образца № 1  $R$  меняет знак с положительного на отрицательный при  $300^\circ\text{K}$ , у образца № 3 — при  $370^\circ\text{K}$ ), к которым постоянная Н.—Э. очень чувствительна. Можно также понять причину «затягивания» отрицательной части графиков  $Q(T)$  в сторону высоких температур. В области смешанной проводимости концентрация малоподвижных дырок больше концентрации высокоподвижных электронов, вследствие чего  $Q < 0$ . При переходе к собственной проводимости, когда концентрации выравниваются, преобладание подвижности электронов над подвижностью дырок приводит к перемене знака  $Q$ . В заключение отметим, что расхождения между величинами подвижностей по Холлу и по Н.—Э., наблюдавшиеся при низких температурах у  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbTe}$  (<sup>15</sup>), также, по-видимому, определяются влиянием увлечения на эффект Н.—Э.

Дагестанский филиал Академии наук СССР  
Махачкала

Поступило  
11 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- В. Cullity, Met. Technol., 15, 1 (1948). <sup>2</sup> П. П. Коноров, ЖТФ, 26, 1934 (1956). <sup>3</sup> И. М. Цидильковский, Диссертация, ЛГУ, 1956. <sup>4</sup> А. З. Данилов, И. М. Цидильковский, ЖТФ, 25, 742 (1955). <sup>5</sup> Л. Э. Гуревич, ЖЭТФ, 16, 193, 416 (1946). <sup>6</sup> В. Л. Гуревич, Ю. Н. Образцов, ЖЭТФ, 32, 390 (1957). <sup>7</sup> И. В. Мочан, Ю. Н. Образцов, Т. В. Крылова, ЖТФ, 27, 242 (1957). <sup>8</sup> С. Herring, Phys. Rev., 96, 1163 (1954). <sup>9</sup> Н. Р. R. Frederikse, Phys. Rev., 92, 248 (1953). <sup>10</sup> Т. Н. Geballe, G. W. Hull, Phys. Rev., 94, 1134 (1954) 98, 940 (1955). <sup>11</sup> Н. Р. R. Frederikse, E. V. Mielczarek, Phys. Rev., 99, 1839 (1955). <sup>12</sup> J. Erdmann, H. Schulz, J. Appel, Zs. Naturforsch., 12a, 171 (1957). <sup>13</sup> A. N. Golland, A. W. Ewald, Phys. Rev., 104, 948 (1956). <sup>14</sup> R. W. Wright, Proc. Phys. Soc., A64, 984 (1951). <sup>15</sup> И. М. Цидильковский, ДАН, 102, 737 (1955).

В. З. БЛАНК и П. С. ИСАЕВ

# ПРИБЛИЖЕННЫЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ РАССЕЯНИЯ НУКЛОНОВ НА НУКЛОНАХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 VII 1957)

Дисперсионные соотношения для нуклон-нуклонного рассеяния рассматривались несколькими авторами (<sup>1-3</sup>). Полученные ими соотношения не могли быть сравнены с экспериментом, так как содержали ненаблюдаемые величины, а также неизвестные величины, связанные с рассеянием антинуклонов на нуклонах.

В настоящей работе исследуются приближенные дисперсионные соотношения. Рассматривается рассеяние нуклонов на нуклонах в отсутствие антинуклонов. Исходим из получаемого обычным путем (<sup>4</sup>) дисперсионного соотношения

$$D(E) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{M}\right) D(M) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{M}\right) D(-M) = \\ = \frac{E^2 - M^2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{A(E') dE'}{(E' - E)(E'^2 - M^2)} - \frac{E^2 - M^2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{A(-E') dE'}{(E' + E)(E'^2 - M^2)}. \quad (1)$$

Здесь  $D$  и  $A$  — действительная и мнимая части амплитуды нуклон-нуклонного рассеяния;  $E$  — энергия рассеивающегося нуклона в системе координат, где сумма импульсов рассеивателя до и после соударения равна нулю ( $p + p' = 0$ ). Амплитуды рассеяния нуклона на нуклоне  $D(-M)$  и  $A(-E')$  линейно выражаются через амплитуды рассеяния антинуклона на нуклоне с положительной энергией. Тем самым дисперсионное соотношение (1) связывает амплитуды нуклон-нуклонного и антинуклонного рассеяний.

В рассматриваемом приближении (1) имеет вид

$$D(E) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{M}\right) D(M) = \\ = \frac{E^2 - M^2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{A(E') dE'}{(E' - E)(E'^2 - M^2)} + C \frac{(E^2 - M^2) \delta_{0T} \delta_{1S}}{E - \frac{M^2 - p^2 - 2M\varepsilon}{\sqrt{M^2 + p^2}}}, \quad (2)$$

где последнее слагаемое есть вклад дейтонного промежуточного состояния;  $\delta_{0T}$  и  $\delta_{1S}$  — символы Кронекера, отличные от нуля при значениях полного изотопического спина  $T = 0$  и полного обычного спина  $S = 1$ ;  $C$  — не зависящая от энергии константа, которая должна определяться из сравнения с экспериментом;  $\varepsilon$  — энергия связи дейтона.

Такое приближение является удовлетворительным в той области энергии, где величина интеграла определяется, в основном, поведением подынтегральной функции при  $E' \sim E$ . Для этого стоящая под интегралом функция  $A(E')$  в этой области энергий должна обладать большой

производной, ибо интегрирование производится в смысле главного значения. Стоящая под интегралом в (2) амплитуда рассеяния  $A(E')$  не является наблюдаемой величиной в области

$$\sqrt{M^2 + p^2} > E' \geq \frac{M^2 - p^2}{\sqrt{M^2 + p^2}}. \quad (3)$$

Для рассеяния вперед  $p^2 = 0$  и ненаблюдаемая область исчезает.

При рассеянии нуклонов на нуклонах необходимо учитывать тождественность частиц и рассматривать не амплитуду рассеяния  $f(\theta)$  на некоторый угол  $\theta$ , а линейную комбинацию вида

$$f(\theta) \pm f(\pi - \theta), \quad (4)$$

где  $\theta$  — угол рассеяния в системе центра масс. Для этой амплитуды ненаблюдаемая область (3) остается при любых  $\theta$ . С целью проведения симметризации запишем (2) в системе центра масс:

$$\begin{aligned} D(W, p^2) - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{W^2 - 2M^2 - 2p^2}{2M\sqrt{M^2 + p^2}} \right) D(2M, p^2) = \\ = \frac{W^4 + 4(p^2 - W^2)(M^2 + p^2)}{\pi} P \int_{2M}^{\infty} \frac{2W' A(W', p^2) dW'}{(W'^2 - W^2)[W'^4 + 4(p^2 - W'^2)(W^2 + p^2)]} + \\ + C' \frac{W^4 - 4(W^2 - p^2)(M^2 + p^2)}{W^2 - 4M(M - \varepsilon)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $W$  — полная энергия системы двух нуклонов,  $C' = \frac{c}{2\sqrt{M^2 + p^2}}$  и  $p^2 = \frac{W^2 - 4M^2}{8}(1 - \cos \theta)$ .

Ненаблюдаемая область в соотношении (5) лежит в пределах  $2M \leq W' < 2\sqrt{M^2 + p^2}$ . В этой области  $\cos \theta' < -1$ . Переход  $\theta \rightarrow \pi - \theta$  эквивалентен в (5) замене  $p^2 \rightarrow p'^2 = \frac{W'^2 - 4M^2}{4} - p^2$ . Для выполнения симметризации существенно, что

$$\frac{W^4 + 4(p^2 - W^2)(p^2 + M^2)}{W'^4 + 4(p^2 - W'^2)(p^2 + M^2)} - \frac{W^4 + 4(p'^2 - W^2)(p'^2 + M^2)}{W'^4 + 4(p'^2 - W'^2)(p'^2 + M^2)} \sim W'^2 - W^2. \quad (6)$$

Кроме того, входящие в (5) под интеграл  $\cos \theta'$  и  $\cos(\pi - \theta)'$  равны:

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= 1 - \frac{8p^2}{W'^2 - 4M^2}; \\ \cos(\pi - \theta)' &= -1 + \frac{8p^2}{W'^2 - 4M^2} + 2 \frac{W'^2 - W^2}{W'^2 - 4M^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Поэтому, если, в соответствии со сделанным ранее предположением, функция  $A(W')$  в области  $W' \sim W$  достаточно быстро меняется, то интегралом, содержащим разность (6), можно пренебречь по сравнению с интегралом, содержащим аналогичную сумму, а в выражении (7) для  $\cos(\pi - \theta)'$  пренебречь последним слагаемым. Тогда

$$\cos(\pi - \theta)' = \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta',$$

и проведение операции (4) оказывается возможным. В этом приближении для рассеяния вперед ( $p^2 = 0$ ) ненаблюдаемая область полностью исче-



зает, и мы получаем:

$$D(k) - \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} + \frac{k^2}{M^2} + \frac{\sqrt{k^2 + M^2}}{2M} \right) D(0) = \frac{2k^2(k^2 + M^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{A(k') dk'}{k'(k'^2 - k^2)(k'^2 + M^2)} + C' \frac{3k^2(k^2 + M^2)}{k^2 + M\varepsilon}, \quad (8)$$

$$\text{где } k^2 = \frac{W^2 - 4M^2}{4}.$$

Представляет интерес экспериментальная проверка написанного дисперсионного соотношения (8). Существующие экспериментальные данные по полному сечению  $\sigma(k)$  и угловому распределению позволяют вычислить интеграл от полного сечения и сравнить полученное таким способом  $D(k)$  с экспериментально измеренным. Эта проверка даст ответ на вопрос о границах применимости дисперсионного соотношения (8). В области очень малых энергий (до 6 Мэв), где рассеяние хорошо описывается  $S$ -волной, можно воспользоваться разложением

$$k \operatorname{ctg} \delta = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r k^2 \quad (9)$$

и провести проверку дисперсионного соотношения (8). В этом случае оно принимает вид

$$\frac{1}{k} \sin 2\delta_{0,1}(k) + \left( \frac{3}{2} + \frac{k^2}{M^2} + \frac{\sqrt{k^2 + M^2}}{2M} \right) a_{0,1} = \frac{4k^2(k^2 + M^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\sin^2 \delta_{0,1}(k') dk'}{k'^2(k'^2 - k^2)(k'^2 + M^2)} + C' \frac{3k^2(k^2 + M^2)}{k^2 + M\varepsilon}, \quad (10)$$

где  $a_{0,1} = \lim_{k \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{k} \sin 2\delta_{0,1}(k) \right]$ ,  $\delta_0$  и  $\delta_1$  — фазовые сдвиги синглетного и триплетного  $S$ -рассеяния, соответственно. Подставляя разложение (9) в (10), дифференцируя по  $k^2$  и полагая  $k^2 = 0$ , получаем соотношение, содержащее  $r$  и  $a$ . Эти величины хорошо известны и равны (5):  $r_0 = 3 \cdot 10^{-13}$  см,  $r_1 = 1,704 \cdot 10^{-13}$  см,  $a_0 = -23,69 \cdot 10^{-13}$  см,  $a_1 = 5,38 \cdot 10^{-13}$  см.

Для синглетного рассеяния дейтонный член отсутствует и левая часть (10) совпадает с правой с точностью до 0,01%. Задачу определения  $r_0$  через  $a_0$  при этом решить не удастся. Это связано с тем, что  $r_0$  очень чувствительно к изменению полного сечения  $\sigma(k)$ . Подстановка разложения (9) вместо полного сечения является лишь грубой проверкой дисперсионных соотношений.

Для триплетного рассеяния, если не учитывать дейтонный член, левая часть (10) совпадает с правой с точностью до 3%.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Н. Боголюбову за ряд ценных советов и Л. И. Липидусу, А. А. Логуну и Д. В. Ширкову за плодотворную дискуссию.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
28 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Я. Файнберг, Е. С. Фрадкин, ДАН, 109, 507 (1956) <sup>2</sup> Б. Л. Иоффе, ЖЭТФ, 31, 583 (1956). <sup>3</sup> Ф. М. Кунн, ДАН, 111, 571 (1956). <sup>4</sup> Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Поливанов, Вопросы теории дисперсионных соотношений, 1957; Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, 1957. <sup>5</sup> E. E. Lampré, G. D. Freier, J. H. Williams, Phys. Rev., 80, 853 (1950).

Академик Н. Н. БОГОЛЮБОВ, Д. Н. ЗУБАРЕВ и Ю. А. ЦЕРКОВНИКОВ  
К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Как было показано в работах <sup>(1,2)</sup>, теорию сверхпроводимости удобно развигать, исходя из модельного гамильтониана вида

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{k,s} (E(k) - \lambda) a_{k,s}^+ a_{k,s}, \quad H_{int} = - \frac{J}{V} \sum_{(k \neq k')} a_{-k,-1/2}^+ a_{k,1/2}^+ a_{k',1/2} a_{-k',-1/2}.$$

Суммирование в  $H_{int}$  распространено по импульсам  $k, k'$ , принадлежащим к энергетическому слою

$$E_F - \omega < E(k) < E_F + \omega. \quad (2)$$

Покажем, что для этого гамильтониана можно построить термодинамический потенциал

$$\Psi = F - \lambda N = - \theta \ln \text{Sp } e^{-H/\theta}$$

асимптотически точно (при  $V \rightarrow \infty$ ). Больше того, покажем, что такой расчет возможен и для более общего выражения

$$H = \sum_{k,s} (E(k) - \lambda) a_{k,s}^+ a_{k,s} - \frac{1}{V} \sum_{(k,k')} J(k,k') a_{-k,1/2}^+ a_{k,1/2}^+ a_{k',1/2} a_{-k',-1/2}, \quad (3)$$

содержащего вещественную, ограниченную функцию  $J(k,k')$ , практически исчезающую вне некоторой конечной области импульсов  $k, k'$ .

Ввиду того, что в теории фазовых переходов имеется лишь весьма мало точно решаемых примеров, разработка методики расчета термодинамических функций для гамильтониана (3) нал представляется целесообразной, тем более, что здесь получаютя приложения к теории сверхпроводимости.

Совершим наше каноническое преобразование:

$$\alpha_{k,1/2} = u_k \alpha_{k,0} + v_k \alpha_{k,1}^+, \quad \alpha_{-k,-1/2} = u_k \alpha_{k,1} - v_k \alpha_{k,0}^+$$

с вещественными функциями  $u_k, v_k$ , связанными соотношением

$$u_k^2 + v_k^2 = 1.$$

Получим

$$H = H^{(0)} + H', \quad (4)$$

$$H^{(0)} = U + \sum_k H_k, \quad H' = - \frac{1}{V} \sum_{(k,k')} J(k,k') B_k^+ B_{k'},$$

где

$$\begin{aligned}
 U = \text{const} &= 2 \sum_k (E(k) - \lambda) v_k^2 - \frac{1}{V} \sum_{(k, k')} J(k, k') u_k v_k u_{k'} v_{k'}, \\
 H_k &= \left\{ (E(k) - \lambda) (u_k^2 - v_k^2) + 2u_k v_k \sum_{k'} \frac{J(k, k')}{V} u_{k'} v_{k'} \right\} (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1}) + \\
 &+ \left\{ 2(E(k) - \lambda) u_k v_k - (u_k^2 - v_k^2) \sum_{k'} \frac{J(k, k')}{V} u_{k'} v_{k'} \right\} (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k1}^+ + \alpha_{k1} \alpha_{k0}), \\
 B_k &= u_k v_k (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1}) - u_k \alpha_{k1} \alpha_{k0} + v_k^2 \alpha_{k0}^+ \alpha_{k1}^+.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Заметим, что все операторы  $H_k, B_k, B_k^+$  коммутируют между собой при различных  $k$ .

Применим к форме (4) статистическую теорию возмущений. Получим:

$$\frac{\text{Sp } e^{-H/\theta}}{\text{Sp } e^{-H^{(0)}/\theta}} = 1 + \sum_{(n>1)} (-1)^n \int_0^{1/\theta} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \frac{\text{Sp} \{ e^{-H^{(0)}/\theta} H'(t_1) \dots H'(t_n) \}}{\text{Sp} \{ e^{-H^{(0)}/\theta} \}},$$

где

$$H'(t) = e^{H^{(0)}t} H' e^{-H^{(0)}t}.$$

Это соотношение можем также представить в виде

$$\ln \text{Sp } e^{-H/\theta} - \ln \text{Sp } e^{-H^{(0)}/\theta} = \ln \left\{ 1 + \sum_{(n>1)} \int_0^{1/\theta} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{U}_n \right\}, \tag{6}$$

где

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_n &= \frac{1}{V^n} \sum_{\substack{(k_1, \dots, k_n) \\ (k'_1, \dots, k'_n)}} J(k_1, k'_1) \dots J(k_n, k'_n) \times \\
 &\times \frac{\text{Sp} \{ e^{-H^{(0)}/\theta} \tilde{B}_{k_1}(t_1) B_{k'_1}(t_1) \dots \tilde{B}_{k_n}(t_n) B_{k'_n}(t_n) \}}{\text{Sp} \{ e^{-H^{(0)}/\theta} \}},
 \end{aligned} \tag{7}$$

$$B_k(t) = e^{H^{(0)}t} B_k e^{-H^{(0)}t} = e^{H_k t} B_k e^{-H_k t}, \quad \tilde{B}_k(t) = e^{H_k t} B_k^+ e^{-H_k t}.$$

Покажем, что если для всех  $k$

$$\text{Sp} (e^{-H_k/\theta} B_k) = 0, \tag{8}$$

то каждое из  $\mathcal{U}_n$  остается ограниченным в процессе предельного перехода  $V \rightarrow \infty$ .

Действительно, возьмем в сумме (7) какой-либо член, для которого имеется хотя бы один импульс  $k_q$  или  $k'_q$ , не равный ни одному из остальных импульсов  $k_j, k'_j$ . Нетрудно заметить, что такой член будет пропорционален

$$\text{Sp} \{ e^{-H_{k_q}/\theta} \tilde{B}_{k_q}(t) \} = \text{Sp} \{ e^{-H_{k_q}/\theta} B_{k_q}^+ \} = 0,$$

или

$$\text{Sp} \{ e^{-H_{k'_q}/\theta} B_{k'_q}(t) \} = \text{Sp} \{ e^{-H_{k'_q}/\theta} B_{k'_q} \} = 0.$$

Поэтому в сумме (7) надо учитывать лишь те члены, у которых среди импульсов  $k_1, k'_1, \dots, k_n, k'_n$  имеется не больше  $n$  различных. Но

они приводят к величине порядка  $V^n$ , которая компенсируется множителем  $1/V^n$ . Следовательно,  $\mathfrak{M}_n$  остается конечной при  $V \rightarrow \infty$ . С другой стороны, оба члена в левой части (6) должны быть пропорциональны  $V$  для  $V \rightarrow \infty$ . Пренебрегая на этом основании членами конечного порядка, можем заменить  $\ln \text{Sp} e^{-H/\theta}$  на  $\ln \text{Sp} e^{-H(0)/\theta}$  и получить для рассматриваемого термодинамического потенциала выражение вида

$$\Psi = U - \theta \sum_k \ln \text{Sp} e^{-H_k/\theta} \quad (9)$$

Итак, для решения поставленной задачи нам надо определить  $u_k$ ,  $v_k$  из условия (8) и затем воспользоваться формулой (9).

Технически эту программу удобно провести, диагонализовав форму  $H$  с помощью канонического преобразования

$$\alpha_{k0} = \lambda_k \beta_{k0} - \mu_k \beta_{k1}^+, \quad \alpha_{k1} = \lambda_k \beta_{k1} + \mu_k \beta_{k0}^+ \quad (10)$$

с вещественными коэффициентами, связанными соотношением

$$\lambda_k^2 + \mu_k^2 = 1.$$

Коэффициенты эти определим из условия обращения в нуль недиагональной части оператора  $H_k$ , которая оказывается пропорциональной

$$\beta_{k1} \beta_{k0} + \beta_{k0}^+ \beta_{k1}^+.$$

Подставив затем (10) в выражение (5) для  $B_k$ , раскрываем уравнение (8). Таким образом найдем, что

$$u_k v_k = \frac{C(k)}{2\Omega(k)} \frac{1 - e^{-\Omega(k)/\theta}}{1 + e^{-\Omega(k)/\theta}},$$

$$C(k) = -\frac{1}{\sum_{k'}} J(k, k') u_{k'} v_{k'}, \quad \Omega(k) = \sqrt{(E(k) - \lambda)^2 + C^2(k)}. \quad (11)$$

Отсюда получаем уравнение для определения  $C(k)$ :

$$C(k) = \frac{1}{2V} \sum_{k'} J(k, k') \text{th} \frac{\Omega(k')}{2\theta} \frac{C(k')}{\Omega(k')}. \quad (12)$$

Интересно отметить, что это уравнение, особенно если его представить в виде

$$2\Omega(k) u_k v_k = -\frac{\text{th} \frac{\Omega(k)}{2\theta}}{V} \sum_{k'} J(k, k') u_{k'} v_{k'},$$

имеет некоторую аналогию с уравнением задачи двух тел, написанным в импульсном представлении.

Заметим, что уравнение (12) всегда имеет тривиальное решение  $C(k) = 0$ .

Раскрывая соотношение (9), получим

$$\Psi = \sum_k \left\{ E(k) - \lambda + \frac{C^2(k)}{2\Omega(k)} \text{th} \frac{\Omega(k)}{2\theta} - \Omega(k) - 2\theta \ln(1 + e^{-\Omega(k)/\theta}) \right\}. \quad (13)$$

Будем рассматривать это выражение как функцию  $\Psi(\dots C^2(k) \dots)$ .



Тогда

$$\frac{\partial \Psi}{\partial C^2(k)} = C^2(k) \frac{\partial \Omega(k)}{\partial C^2(k)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \Omega(k)} \frac{1}{2\Omega(k)} \operatorname{th} \frac{\Omega(k)}{2\theta} \right\} = -\frac{C^2(k)}{4\theta^3} f\left(\frac{\Omega(k)}{\theta}\right),$$

где

$$f(x) = \frac{\operatorname{sh} x - x}{2x^3 \operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}} > 0.$$

Поэтому при  $C^2 \neq 0$  величина  $\Psi$  всегда имеет меньшее значение, чем для тривиального решения.

Таким образом, фазовый переход будет иметь место при той температуре, при которой у уравнения (12) появляется нетривиальное решение.

Переходя к модели Бардина, в которой  $J$  и  $C$  не зависят от  $k$ , получим для  $C$  уравнение\*

$$1 = \rho \int_0^\omega \frac{\operatorname{th} \frac{\sqrt{\xi^2 + C^2}}{2\theta}}{\sqrt{\xi^2 + C^2}} d\xi, \quad (14)$$

где

$$\rho = \frac{J}{2\pi^2} \left( \frac{k^2}{\partial E / \partial k} \right)_{k=k_F}.$$

Замечаем, что при  $\theta = 0$  уравнение (13) дает для щели выражение, полученное в <sup>(1,2)</sup>.

Нетрудно видеть, что уравнение (14) имеет решения лишь при  $\theta < \theta_0$ , где  $\theta_0$  определяется из уравнения (13) при  $C = 0$ .

$$1 = \rho \int_0^\omega \frac{\operatorname{th} \frac{\xi}{2\theta_0}}{\xi} d\xi, \quad (15)$$

откуда

$$\theta_0 = 1,13 \omega e^{-1/\rho}. \quad (16)$$

Уравнение (14) определяет  $C$  как функцию  $\theta$ . При  $\theta = 0$  имеем  $C(0) = 2\omega e^{-1/\rho}$  <sup>(2)</sup>.

Вблизи точки  $\theta = \theta_0$  щель  $C$  стремится к нулю и имеет вид

$$C^2 = 9,39 \theta_0 (\theta_0 - \theta). \quad (17)$$

Из уравнения (13) с учетом (17) видим, что в точке  $\theta = \theta_0$  энтропия непрерывна, а теплоемкость  $\mathfrak{S}$  имеет конечный скачок, равный

$$\frac{\Delta \mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 1,43, \quad (18)$$

где  $\mathfrak{S}_0$  — теплоемкость идеального ферми-газа при  $\theta = \theta_0$ . Следовательно, в точке  $\theta = \theta_0$  мы имеем фазовый переход второго рода.

Поступило  
13 XI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Толмачев, С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **34**, в. 1 (1958). <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, **34**, в. 1 (1958). <sup>3</sup> L. Cooper, Post-deadline Paper at March, 1957, AP3 A Meeting in Philadelphia, BCS (to be published). <sup>4</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Preprint, University of Illinois, Techn. Rep., № 9, June, 17 (1957).

\* Термодинамические формулы в простейшем случае  $J = \text{const}$  были получены также Бардиным, Купером и Шриффером <sup>(3)</sup>, исходя из других идей, с помощью приближенного вариационного метода.

А. А. ЛОГУНОВ

# ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ВИРТУАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 18 VII 1957)

1. Одной из задач квантовой теории поля является установление связей между наблюдаемыми величинами. Поэтому уделяется большое внимание так называемым дисперсионным соотношениям, которые являются следствиями общих принципов локальной теории поля и не связаны с какой-либо формой теории возмущений.

В настоящее время получены дисперсионные соотношения для процессов мезон-нуклонного рассеяния, фоторождения, комптон-эффекта на нуклоне и т. д. (1). Представляется весьма перспективным установление дисперсионных соотношений для вершинных частей — «блоков», входящих в матричные элементы процессов. Простейшими примерами могут являться «блоки» фоторождения и комптон-эффекта. Схематически они изображены на рис. 1.

«Блок» фоторождения имеет один виртуальный  $\gamma$ -квант, а комптон-эффекта может иметь как один виртуальный квант (второй квант предполагается реальным), так и два виртуальных кванта. «Блоки», приведенные на рис. 1,

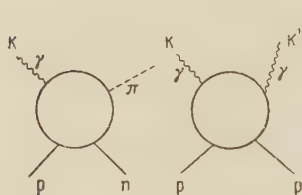


Рис. 1

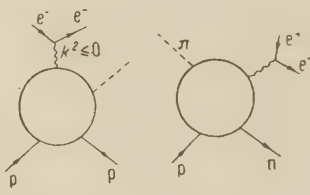


Рис. 2

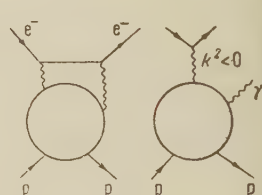


Рис. 3

отличаются от реальных процессов фоторождения и комптон-эффекта тем, что в этом случае  $k^2 \neq 0$ . Очевидно, что они являются составными частями матричных элементов реальных физических процессов. Так, например, вершинная часть фоторождения может входить в процессы, схематически изображенные на рис. 2, а комптон-эффекта — в процессы, изображенные на рис. 3. Можно привести много других процессов, в которые составными частями будут входить «блоки» фоторождения и комптон-эффекта. Рассмотрение блоковых элементов в значительной степени аналогично, а поэтому мы ограничимся рассмотрением лишь «блока» фоторождения с  $k^2 \neq 0$ .

Для «блока» фоторождения могут быть получены дисперсионные соотношения, которые, как и в случае реального фоторождения, могут быть использованы для получения приближенных уравнений. Поскольку «блок» является составной частью матричных элементов каких-либо процессов, эти уравнения могут дать информацию об этих процессах.

2. Согласно общей теории дисперсионных соотношений, в системе координат ( $\mathbf{p} + \mathbf{p}' = 0$ ) «эрмитова часть» амплитуды равна некоторому интегралу по энергии от «антиэрмитовой части» плюс произвольный полином  $P_n(E)$ .

Как и в случае реального фоторождения, «антиэрмитова» часть амплитуды фоторождения  $\pi$ -мезонов виртуальными  $\gamma$ -квантами (например, для  $k^2 \leq 0$ ) может быть записана в виде

$$A_{\nu\rho}(E, \lambda\epsilon) = \pi \sum_n \langle p', s' | j_\rho(0) | n, \lambda\epsilon - \epsilon p \rangle \langle n, \lambda\epsilon - \epsilon p | j_\rho(0) | p, s \rangle \times \\ \times \delta(V\overline{M^2 + p^2} + E - \sqrt{M_n^2 + \lambda^2 + \epsilon^2 p^2}) - \\ - \pi \sum_n \langle p', s' | j_\nu(0) | n, -\lambda\epsilon + \epsilon p \rangle \langle n, -\lambda\epsilon + \epsilon p | j_\nu(0) | p, s \rangle \times \\ \times \delta(V\overline{M^2 + p^2} - E - \sqrt{M_n^2 + \lambda^2 + \epsilon^2 p^2}), \quad (1)$$

где  $j_\rho(0)$ ,  $j_\nu(0)$  — «мезонный» и «электромагнитный» токи,  $E$  — энергия  $\pi$ -мезона,  $\epsilon = \frac{1}{4} \frac{m_\pi^2 + m_\gamma^2}{p^2}$ ;  $\lambda^2 = E^2 - (1 - \epsilon)^2 p^2 - m_\pi^2$ ;  $k^2 = (q - q')^2 = -m_\gamma^2$ .

Область отрицательных энергий в дисперсионных соотношениях может быть сведена к области положительных энергий, если использовать свойства четности по энергии «блока» фоторождения. Заметим, что свойства четности «блока» фоторождения аналогичны свойствам четности амплитуды реального фоторождения.

Если сделать обычное предположение, что между  $M$  и  $M + m_\pi$  нет никаких связанных состояний мезон-нуклонной системы, то легко показать, что область интегрирования в дисперсионных соотношениях распадается на две части

$$0 < E' < \frac{Mm_\pi + 1/4(m_\pi^2 + m_\gamma^2) - p^2}{\sqrt{M^2 + p^2}} \leq E' < \infty. \quad (2)$$

В первой области отличный от нуля вклад в интеграл дают только однопуклонные состояния ( $n = 0$ ). Все состояния с  $n \geq 1$  дают вклад лишь в интеграл по второй области. Для импульсов рассеивателя  $p^2 < 1/4(m_\gamma^2 - m_\pi^2)$  антиэрмитова часть «блока» в первой области будет

$$A_{\nu\rho}(E, \lambda\epsilon) = \pi \sum_{s''} \langle p' s' | j_\rho(0) | \lambda\epsilon - \epsilon p \rangle \langle \lambda\epsilon - \epsilon p, s'' | j_\nu(0) | p, s \rangle \times \\ \times \frac{M^2 - 1/4(m_\pi^2 - m_\gamma^2)}{M^2 + p^2} \delta\left(E + \frac{p^2 + 1/4(m_\pi^2 - m_\gamma^2)}{\sqrt{M^2 + p^2}}\right), \quad (3)$$

а для импульсов  $1/4(m_\gamma^2 - m_\pi^2) < p^2 < 1/2 Mm_\pi + 1/4 m_\gamma^2$

$$A_{\nu\rho}(E, \lambda\epsilon) = -\pi \sum_{s''} \langle p', s' | j_\nu(0) | -\lambda\epsilon + \epsilon p, s'' \rangle \langle -\lambda\epsilon + \epsilon p, s'' | j_\rho(0) | p, s \rangle \times \\ \times \frac{M^2 - 1/4(m_\pi^2 - m_\gamma^2)}{M^2 + p^2} \delta\left(E - \frac{p^2 + 1/4(m_\pi^2 - m_\gamma^2)}{\sqrt{M^2 + p^2}}\right). \quad (4)$$

Из соображений релятивистской инвариантности мезонный и электромагнитный токи могут быть записаны в виде

$$\langle p' s' | j_\rho(0) | p s \rangle = g \langle \bar{u}_{s'}(p') \gamma_\rho \tau_3 u_s(p) \rangle;$$

$g$  — перенормированная псевдоскалярная константа связи;

$$\langle p', s' | j_\nu(0) | p, s \rangle = \langle \bar{u}_{s'}(p') \left\{ e \frac{1 + \tau_3}{2} \gamma^\nu F_1(k^2) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{1 + \tau_3}{2} F_2^p(k^2) + \frac{1 - \tau_3}{2} F_2^n(k^2) \right) [(k\gamma), \gamma^\nu] \right\} u_s(p) \rangle.$$

Следует подчеркнуть, что инвариантные функции  $F_1(k^2)$ ,  $F_2^{p,n}(k^2)$  являются форм-факторами, характеризующими электромагнитную структуру нуклона. Сведения об этих функциях могут быть получены из процесса рассеяния электрона на нуклоне<sup>(2)</sup>. Легко видеть, что полученные дисперсионные соотношения все еще содержат область ненаблюдаемых энергий. В случае, если импульс отдачи нуклона

$$p^2 = \frac{1}{4} (m_\pi^2 + m_\gamma^2) \frac{M}{M + m_\pi},$$

ненаблюдаемая область, как и в случае реального фоторождения, полностью отсутствует.

Одним из важных применений дисперсионных соотношений является получение приближенной системы уравнений для некоторых процессов. Для мезон-нуклонного рассеяния и фоторождения такие уравнения получены как в приближении фиксированного нуклонного источника, так и с учетом отдачи нуклона<sup>(3)</sup>.

Аналогично уравнения могут быть получены и для блоковых элементов с той лишь разницей, что вместо условия унитарности необходимо использовать выражение (1). Легко видеть, что выражение (1) (так же как и условие унитарности для фоторождения) дает возможность в одномезонном приближении выразить фазы «блока» фоторождения через фазы процесса мезон-нуклонного рассеяния.

Заметим, что особенно простые уравнения типа Лоу могут быть получены в приближении фиксированного нуклонного источника, поскольку в этом случае ненаблюдаемая область энергий полностью отсутствует.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценные советы и внимание к работе.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
6 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. L. Goldberger, Phys. Rev., 97, 508 (1955); А. А. Логунов, А. Н. Тавхелидзе, ЖЭТФ, 32, 1393 (1957); E. Corinaidesi, Nuovo Cimento, 4, 1384 (1956); M. Gell-Mann, M. L. Goldberger, W. E. Thirring, Phys. Rev., 95, 1612 (1954); Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, ДАН, 113, 529 (1957).  
<sup>2</sup> D. R. Yennie, M. M. Levy, D. G. Ravenhall, Rev. Mod. Phys., 29, 14 (1957).  
<sup>3</sup> Л. Д. Соловьев, Nuclear Physics (в печати).



И. М. ПОДГОРНЫЙ и С. А. ЧУВАТИН

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ МОЩНОМ ИМПУЛЬСНОМ  
РАЗРЯДЕ В КСЕНОНЕ*(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 5 VII 1957)*

Как известно (<sup>1</sup>) мощный импульсный разряд в газе в определенной области давлений, помимо импульса рентгеновского излучения в момент старта, сопровождается эмиссией рентгеновских квантов на более поздней стадии развития разряда. Момент возникновения этого излучения соответствует моменту появления изломов («особенностей») на кривых разрядного тока и напряжения на электродах камеры. При разряде в легких газах при определенных начальных условиях энергия рентгеновских квантов оказывается значительно больше той, которую могут получить электроны, проходя полную разность потенциалов, приложенную в соответствующий момент времени к электродам разрядной камеры. Изучение указанного явления помимо самостоятельного интереса может оказаться важным для выяснения природы космического излучения. В настоящей статье сообщаются некоторые результаты исследования рентгеновского излучения газового разряда, не связанного со стартом. Эти результаты получены при изучении разряда в ксеноне, а также в смесях водорода и ксенона.

Разряд осуществлялся в фарфоровой камере диаметром 175 мм и высотой 1000 мм. Разрядный контур состоял из конденсаторной батареи емкостью 36  $\mu\text{F}$ . Для измерения напряжения между электродами разрядной камеры использовался омический делитель. Разрядный ток измерялся поясом Роговского с интегрирующей цепочкой RL. Максимальное значение разрядного тока при начальном напряжении на конденсаторах, равном 40 кв, достигало 200 ка.

Опыты проводились при различных начальных давлениях газа в интервале от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. В работе использовался спектрально-чистый ксенон. Выбор ксенона обусловлен его большим атомным весом по сравнению с водородом и его слабой химической активностью. Последнее обстоятельство может оказаться существенным из-за возможности интенсивного взаимодействия нагретого газа со стенкой. Для очистки водорода применялся палладиевый фильтр. Наполнение разрядной камеры газом производилось из калиброванного объема, давление в котором измерялось масляным манометром. Такой способ наполнения позволил исключить ошибки в измерении начального давления, связанные с нагревом стенок предыдущими разрядами.

Для получения осциллограмм импульсов рентгеновского излучения, разрядного тока и напряжения был применен двухлучевой импульсный осциллограф типа ОК-17. Разряд инициировался в нужный момент времени импульсом, который подавался на электрод, вмонтированный в один из шаров разрядника. Этим же импульсом производился запуск развертки осциллографа.

Для вывода пучка мягкого рентгеновского излучения, легко поглощаемого в стенках разрядной камеры, служили отверстия, закрытые алюминиевой фольгой толщиной 7,5  $\mu$ . Рентгеновское излучение регистрировалось

с помощью рентгеновской пленки, а также сцинтилляционного регистратора. Методика регистрации излучения описана в работе (1).

Рассматривая осциллограммы напряжения на электродах разрядной камеры, нетрудно убедиться, что разряды в водороде и ксеноне при одинаковых условиях эксперимента (начальное давление газа и зарядное напряжение конденсаторной батареи) протекают неодинаково. Особенности на кривых тока и напряжения отчетливо выражены в тех случаях, когда разряд происходит при низком начальном давлении в газах с малым атомным весом

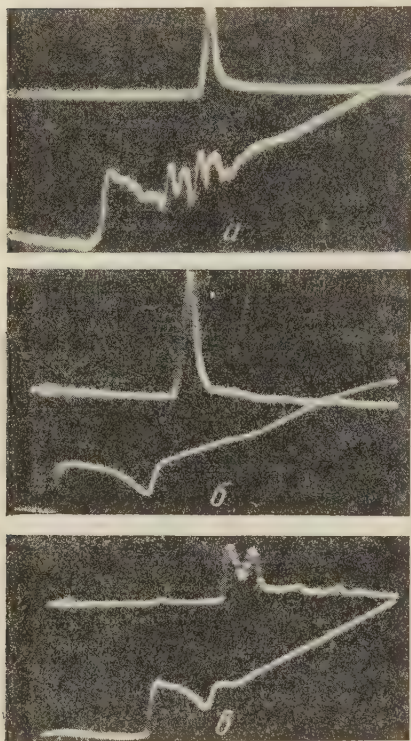


Рис. 1. Осциллограммы импульсов рентгеновского излучения и напряжения на электродах. Длительность разрядки 22 мсек

(водород, дейтерий, гелий). Если на кривой напряжения при разряде в водороде наблюдаются резкие выбросы, то при разряде в ксеноне эти выбросы отсутствуют, хотя и в этом случае кривая напряжения существенно отличается от косинусоиды. Примерно то же можно сказать о кривых разрядного тока, полученных в указанных условиях.

Осциллограммы рентгеновских импульсов, представленные на рис. 1а и б, свидетельствуют об одинаковой длительности рентгеновских импульсов при разряде в водороде и при разряде в ксеноне. Длительность импульсов в обоих случаях составляет примерно 1 мсек, однако энергия рентгеновского излучения при разряде в водороде достигает нескольких сотен килоэлектронвольт, при разряде же в ксеноне при аналогичных условиях она не превосходит 10—15 кэв. Жесткое рентгеновское излучение на смеси легких и тяжелых газов не наблюдалось даже в условиях, когда к водороду, находящемуся при оптимальном давлении, примешивалось 0,1% ксенона по давлению. Добавление же небольших порций ксенона к водороду, находящемуся при таком низком давлении, что эффект еще не наблюдается, приводит к появлению мягкого рентгеновского излучения при такой массе газа, которая соответствует появлению импульсов при разрядах в чистом водороде.

При рассмотрении осциллограмм рентгеновских импульсов обращает на себя внимание отсутствие импульса стартового рентгеновского излучения. При осциллографировании импульса рентгеновского излучения, сопровождающего разряд в водороде, сцинтилляционный регистратор помещался за свинцовой защитой, полностью поглощающей стартовое рентгеновское излучение, границная энергия которого составляла 40 кэв. Что же касается осциллограмм рентгеновского излучения, полученных при разряде в ксеноне, то несмотря на то, что в этих опытах использовалась аппаратура, регистрирующая кванты малой энергии (вплоть до 1 кэв), импульс стартового рентгеновского излучения при давлении ксенона  $P_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. имеет настолько слабую интенсивность, что его амплитуда пренебрежимо мала по сравнению с амплитудой импульса, возникающего в момент особенности.

Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от давления также оказывается существенно различной (см. рис. 2). При разряде в ксеноне она монотонно возрастает с уменьшением давления вплоть до значения



$5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., ниже которого пробой газа в разрядной камере не происходит. На этом же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость, полученная при разряде в водороде. Резкое различие в характере кривых показывает, что интенсивность рентгеновского излучения не определяется числом атомов, наполняющих разрядную камеру.

На основании теории инерционного сжатия разряда <sup>(2)</sup> можно полагать, что одним из основных параметров, определяющих протекание различных процессов при мощном импульсном разряде малой длительности, является полная масса газа, заполняющего разрядную камеру. Для проверки этого предположения были проделаны опыты, в которых изучалась интенсивность рентгеновского излучения при разряде в смесях водорода и ксенона.

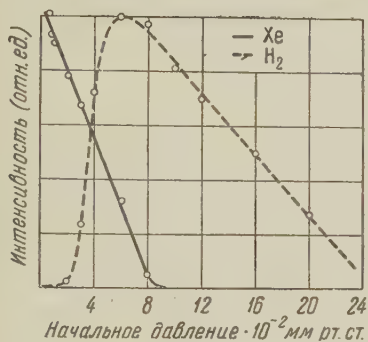


Рис. 2

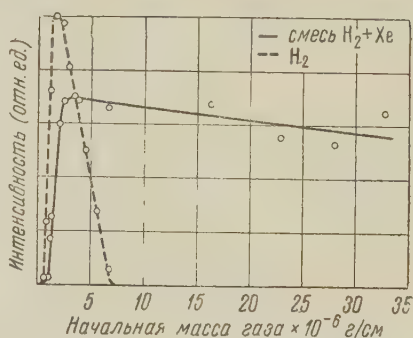


Рис. 3

Примешивание небольших порций ксенона к водороду не сказывается заметным образом на интенсивности мягкого рентгеновского излучения, если опыты проводятся при таких давлениях ( $6 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.), при которых разряд в чистом водороде сопровождается рентгеновским излучением в районе особенности. Иначе обстоит дело, если начальное давление водорода мало и составляет, например,  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., т. е. в таких условиях, когда импульс в районе особенности обычно отсутствует. Доставка 1% ксенона по давлению при полном давлении смеси  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., т. е. в условиях, когда масса газа увеличивается примерно в 1,5 раза, а число частиц остается практически постоянным, приводит к появлению рентгеновского импульса в районе особенности. Амплитуда рентгеновского импульса возрастает по мере увеличения процентного содержания ксенона. При этом количество водорода уменьшалось так, чтобы полное число атомов в разрядной камере оставалось постоянным. При содержании в смеси от 5% до 20% ксенона импульс в районе особенности становится двойным (рис. 1а). Причина возникновения двойного импульса остается до сих пор непонятной. При дальнейшем увеличении процентного содержания ксенона и сохранении полного давления импульс вновь приобретает обычную форму. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от полной массы смеси приведена на рис. 3. Как показывает рассмотрение этой зависимости, рентгеновское излучение при разряде в смеси появляется при массе газа такой же, как и в случае разряда в чистом водороде, а это в свою очередь непосредственно указывает на существенную роль сил инерции при развитии мощного газового разряда.

Поступило  
5 VII 1957 .

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Ю. Лукьянов, И. М. Подгорный, Атомная энергия, № 3, 97 (1956).
- <sup>2</sup> М. А. Леонтович, С. М. Осовец, Атомная энергия, № 3, 81 (1956).

Академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО и Г. П. ГУРИНОВИЧ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ ДЛЯ НЕСОВПАДАЮЩИХ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследования поляризованной люминесценции, проведенные под различными углами к направлению возбуждающего света и при различных направлениях колебаний электрического вектора возбуждающего света, дают возможность, как показал С. И. Вавилов (<sup>1</sup>), определить природу элементарных актов поглощения и излучения света веществом; в дальнейшем этот метод был развит в работах П. П. Феофилова (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Метод может быть применен не только для определения природы осцилляторов поглощения и излучения, расположенных параллельно, но и для повернутых друг относительно друга на некоторый угол  $\alpha$ .

Если ввести систему координат  $XYZ$  так, чтобы электрический вектор возбуждающего светового потока совпадал по направлению с осью  $OZ$ , то степень поляризации при наблюдении вдоль оси  $OY$  будет

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}.$$

Индексы при  $I$  указывают на направление колебаний электрического вектора в соответствующих компонентах потока люминесценции.

Повернем электрический вектор возбуждающего светового потока вместе с системой координат относительно линии наблюдения на угол  $\eta$ . Тогда наблюдаемая степень поляризации как функция угла  $\eta$  представится в виде

$$P = \frac{I_z \cos^2 \eta + I_y \sin^2 \eta - I_x}{I_z \cos^2 \eta + I_y \sin^2 \eta + I_x}. \quad (1)$$

Компоненты  $I_x$ ,  $I_y$  и  $I_z$  различны для разных мультиполей.

Не сложный, но достаточно громоздкий расчет дает выражение степени поляризации как функции углов  $\alpha$  и  $\eta$  для случая поглощающего и излучающего электрических диполей

$$e \rightarrow e: \quad P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \frac{\cos^2 \eta}{1 + \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \sin^2 \eta}. \quad (2)$$

Аналогично для случаев: электрические диполь — квадруполь

$$e \rightarrow q: \quad P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5 - \cos^2 \alpha} \frac{\cos^2 \eta}{1 + \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5 - \cos^2 \alpha} \sin^2 \eta}; \quad (3)$$

электрические квадруполь — диполь

$$q \rightarrow e: \quad P = - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5 - \cos^2 \alpha} \frac{\sin^2 \eta}{1 + \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5 - \cos^2 \alpha} \cos^2 \eta}; \quad (4)$$



электрические квадруполь — квадруполь

$$q \rightarrow q: P = - \frac{5 \cos^4 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}{4 \cos^4 \alpha - 3 \cos^2 \alpha + 3} \frac{\sin^2 \eta}{1 + \frac{5 \cos^4 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}{4 \cos^4 \alpha - 3 \cos^2 \alpha + 3} \cos^2 \eta}; \quad (5)$$

магнитные диполь — диполь

$$m \rightarrow m: P = - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \frac{\sin^2 \eta}{1 - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \cos^2 \eta}; \quad (6)$$

магнитный диполь — диполь электрический

$$m \rightarrow e: P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \frac{\sin^2 \eta}{1 - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \cos^2 \eta}; \quad (7)$$

электрический диполь — диполь магнитный

$$e \rightarrow m: P = - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \frac{\cos^2 \eta}{1 - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha} \sin^2 \eta}. \quad (8)$$

Полагая в формулах (2), (3) и (8)  $\eta = 0$ , а в формулах (4), (5), (6) и (7)  $\eta = \pi/2$  (обычные условия измерения степени поляризации), получим

$$e \rightarrow e: P_0 = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha}, \quad (2')$$

$$e \rightarrow q: P_0 = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5 - \cos^2 \alpha}; \quad (3')$$

$$q \rightarrow e: P_0 = - \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{5 - \cos^2 \alpha}; \quad (4')$$

$$q \rightarrow q: P_0 = - \frac{5 \cos^4 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}{4 \cos^4 \alpha - 3 \cos^2 \alpha + 3}. \quad (5')$$

Формула для  $m \rightarrow e$  та же, что (2'), а формулы для  $m \rightarrow m$  и  $e \rightarrow m$  отличаются от (2') только знаком.

Выражение (2') — известная формула, полученная Ф. Перреном <sup>(6)</sup> и В. Л. Левшиным <sup>(5)</sup>, связывающая наблюдаемую степень поляризации с углом между поглощающим и излучающим электрическими диполями. Формулы (3'), (4') и (5') выражают ту же зависимость для случаев диполь — квадруполь, квадруполь — диполь и квадруполь — квадруполь. Эти формулы дают возможность по предельной поляризации рассчитать углы между осцилляторами, однако предварительно необходимо определить природу осциллятора, что, насколько нам известно, ранее не делалось (это особенно существенно, когда при обычных условиях наблюдения поляризации степень поляризации близка к нулю, так как в этом случае возможно, что за поглощение ответственен квадруполь).

Как известно, предельное значение степени поляризации при горизонтальном наблюдении в случае поглощающего и излучающего электрических диполей, совпадающих по направлению,  $P_0 = 1/2$  и  $P_0 = 1/3$  для взаимно перпендикулярно расположенных диполей.  $P_0$  всегда равно нулю при вертикальном наблюдении поляризации. В других случаях, как видно из табл. 1, пределы изменения  $P_0$  в зависимости от условий наблюдения совершенно другие.

$P_0$  для различных мультиполей при различных значениях угла  $\alpha$ 

| Наблюдения     | $e \rightarrow e$ |                 | $q \rightarrow q$ |                 | $e \rightarrow q$ |                 | $q \rightarrow e$ |                 | $m \rightarrow m$ |                 | $m \rightarrow e$ |                 | $e \rightarrow m$ |                 |
|----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
|                | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ | $\alpha = 0$      | $\frac{\pi}{2}$ |
|                | $\parallel$       | $\perp$         | $\parallel$       | $\perp$         | $\parallel$       | $\perp$         | $\parallel$       | $\perp$         | $\parallel$       | $\perp$         | $\parallel$       | $\perp$         | $\parallel$       | $\perp$         |
| Горизонтальные | $1/2$             | $-1/3$          | 0                 | 0               | $1/2$             | $-1/3$          | 0                 | 0               | 0                 | 0               | 0                 | 0               | $-1/2$            | $1/3$           |
| Вертикальные   | 0                 | 0               | $-1/2$            | 0               | 0                 | 0               | $-1/2$            | $1/5$           | $-1/2$            | $1/3$           | $1/2$             | $-1/3$          | 0                 | 0               |

Полученные формулы (2) — (8) дают возможность распространить предложенный С. И. Вавиловым метод поляризационных диаграмм для определения природы элементарных излучателей на случай не совпадающих по направлению осцилляторов поглощения и излучения.

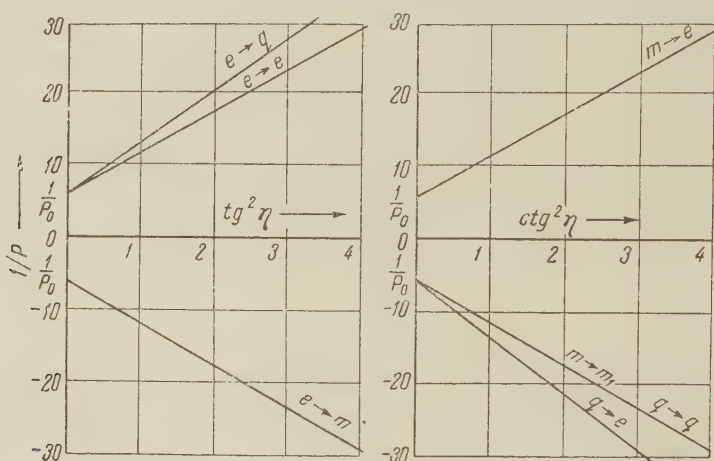


Рис. 1

Известно, что однозначные выводы о мультипольности излучающей системы можно сделать только в случае, если предельная поляризация больше  $1/3$ . Для поглощающих осцилляторов таких ограничений нет. Поскольку в сложных молекулах переход с испусканием происходит всегда между одной и той же парой электронных уровней, независимо от полосы поглощения, в которой производится возбуждение люминесценции, то природа излучающей системы, очевидно, остается неизменной, будем ли мы возбуждать люминесценцию в длинноволновой полосе поглощения или в коротковолновых. Поэтому при определении природы элементарного осциллятора в различных областях спектра поглощения будет изменяться поглощающая система, а излучающая оставаться неизменной. Таким образом, во всех случаях могут быть сделаны однозначные выводы о природе осцилляторов.

Практически полученными формулами удобно пользоваться, представив их графически. Действительно, формулы (2) — (8), если обозначить первый множитель через  $P_0$ , можно представить в виде

$$e \rightarrow e: \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - 1 \right) \operatorname{tg}^2 \eta; \quad (2'')$$

$$e \rightarrow q: \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} + 1 \right) \operatorname{tg}^2 \eta; \quad (3'')$$

$$q \rightarrow e: \quad \frac{1}{P} = -\frac{1}{P_0} = \left(\frac{1}{P_0} + 1\right) \operatorname{ctg}^2 \eta; \quad (4'')$$

$$q \rightarrow q: \quad \frac{1}{P} = -\frac{1}{P_0} - \left(\frac{1}{P_0} - 1\right) \operatorname{ctg}^2 \eta; \quad (5'')$$

$$m \rightarrow m: \quad \frac{1}{P} = -\frac{1}{P_0} - \left(\frac{1}{P_0} - 1\right) \operatorname{ctg}^2 \eta; \quad (6'')$$

$$m \rightarrow e: \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - 1\right) \operatorname{ctg}^2 \eta; \quad (7'')$$

$$e \rightarrow m: \quad \frac{1}{P} = -\frac{1}{P_0} - \left(\frac{1}{P_0} + 1\right) \operatorname{tg}^2 \eta. \quad (8'')$$

Если по оси абсцисс отложить значения  $\operatorname{tg}^2 \eta$  или  $\operatorname{ctg}^2 \eta$ , а по оси ординат  $1/P$ , то эти формулы изобразятся прямыми линиями (рис. 1) с сильно различающимися направлениями. Эти различия в направлениях существенны, даже если максимальная наблюдаемая поляризация мала (на рисунках она взята равной 15%). При  $P_0 = 1/2$  эти прямые взаимно перпендикулярны.

Поступило  
18 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. И. Вавилов, ЖЭТФ, 10, 1363 (1940); Собр. соч., 2, 1952. <sup>2</sup> П. П. Феофилов, ДАН, 55, 407 (1947). <sup>3</sup> П. П. Феофилов, ДАН, 44, 159 (1944). <sup>4</sup> В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951. <sup>5</sup> В. Л. Левшин, Тр. ФИАН, 1, 19 (1955). <sup>6</sup> F. Perrin, Ann. de phys., 12, 169 (1929)

Г. Д. ТАНЦЫРЕВ и В. Л. ТАЛЫЗЕ

## ОБРАЩЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ОСКОЛОЧНЫХ ЛИНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНОМ МАСС-СПЕКТРЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 VII 1957)

Известно, что степень диссоциации молекул при ионизации их электронами возрастает с повышением температуры газа (см., например <sup>(1, 2)</sup>). С этим явлением связана, в частности, необходимость стабилизации температуры ионного источника при масс-спектрометрическом анализе смесей многоатомных газов.

В настоящее время имеют место лишь первые попытки создания теории диссоциативной ионизации молекул и не существует количественных соотношений для зависимости распределения интенсивности в молекулярном масс-спектре от температуры, хотя качественно и ясны причины, приводящие к существованию такой зависимости. В частности, в свете статистической теории распада промежуточного молекулярного иона <sup>(3)</sup> ясно, почему большим влиянием температуры должны быть подвержены масс-спектры более многоатомных молекул, у которых выше вероятность концентрации энергии достаточной для разрыва какой-либо связи, на этой связи.

Все известные измерения зависимости распределения интенсивности в масс-спектрах от температуры производились в области энергий электронов 50—90 эв, когда это распределение уже очень мало зависит от энергии электронов. Между тем для создания теории диссоциативной ионизации по-видимому, наиболее интересными должны быть температурные зависимости в масс-спектрах при низких энергиях электронов, вблизи потенциалов появления осколочных ионов.

Авторами были проведены такие измерения на примере *n*-гептана. Выбор объекта определялся тем, что наибольшие температурные зависимости наблюдаются в масс-спектрах тяжелых углеводородов.

Опыты производились на масс-спектрометре МС-1а <sup>(4)</sup>, снабженном системой измерения и стабилизации температуры в ионном источнике <sup>(5)</sup>. Предварительно было доказано <sup>(6)</sup>, что температура, измеряемая термопарой в ионном источнике, соответствует истинной температуре ионизуемого газа.

Было измерено распределение интенсивности между линиями в масс-спектре при различных энергиях электронов. Результаты этих измерений для линий ионов  $C_5H_{11}^+$  (71 а. е. м.),  $C_4H_9^+$  (57 а. е. м.) и  $C_3H_7^+$  (43 а. е. м.) приведены на рис. 1.

По оси абсцисс отложена температура газа в °С области ионизации, по оси ординат — отношение интенсивности  $I$  данной линии к суммарной интенсивности  $\Sigma I$  линий масс-спектра (в процентах от значения при температуре 300°). В этих опытах электроны не были монохроматизированы; разброс энергий составлял примерно  $\pm 1$  эв. Кривые 1 сняты при энергии электронов 30 эв, кривые 2 — при 17 эв, кривые 3 — при 13 эв.

Во всех рассматриваемых случаях температурная зависимость  $I/\Sigma I$  оказывается приблизительно линейной. Уменьшение энергии электронов приводит к сдвигу температурного коэффициента величины  $I/\Sigma I$  для рассмат-



иваемых линий в сторону более положительных значений, при этом для ионизации  $C_4H_9^+$  и  $C_5H_{11}^+$  имеются значения энергии электронов, при которых величина температурного коэффициента проходит через нуль — наблюдается «эффект обращения» (эти значения энергии электронов можно было бы назвать «потенциалами обращения температурной зависимости»).

Наблюдаемые явления можно, по-видимому, интерпретировать, предполагив, что распад исходного молекулярного иона (в нашем случае  $C_7H_{16}^+$ ), образующегося сразу после столкновения молекулы с электроном, происходит не сразу до всех возможных осколочных ионов, а стадийно. Например, сначала происходят распады по C—C-связям, а затем получающиеся осколочные ионы распадаются по C—C- и C—H-связям. С этой точки зрения наблюдаемое изменение температурного коэффициента выхода ионов  $C_nH_{2n+1}^+$  при уменьшении энергии электронов можно объяснить как результат уменьшения глубины распада исходного молекулярного иона: ионы  $C_nH_{2n+1}^+$  при низких энергиях электронов уже просто имеют меньше возможных путей дальнейшего распада. Повышение температуры при этом сказывается уже в большей степени на процессах распада исходного молекулярного иона, чем на процессах последующего распада ионов  $C_nH_{2n+1}^+$ . Особый интерес в теоретическом отношении должен, по-видимому, представлять «потенциал обращения», при котором, в соответствии с приведенной схемой, должны уравниваться температурные зависимости процессов образования ионов  $C_nH_{2n+1}^+$  и процессов распада этих ионов.

Для перехода к количественному использованию наблюдаемого эффекта предстоит измерить температурные зависимости и точные потенциалы появления всех ионов в масс-спектре исследуемой молекулы вблизи потенциалов появления, применив, например, метод квазимонохроматизации электронов (<sup>7,8</sup>).

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
29 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. E. Fox, I. A. Hipple, J. Chem. Phys., 15, 208 (1947). <sup>2</sup> V. H. Dibeler, F. Cordero, J. Res. NBS, 46, 1 (1951). <sup>3</sup> H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 38, № 8, 667 (1952). <sup>4</sup> В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, Я. А. Юхвидин, Зав. лаб., 21, № 10, 1175 (1955). <sup>5</sup> Г. Д. Танцырев, Л. Л. Декабрун, В. Л. Тальрозе, ЖТФ, 25, № 11, 1983 (1955). <sup>6</sup> В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ЖТФ, 26, № 3, 497 (1956). <sup>7</sup> R. E. Fox, W. M. Nickam, T. Kjeidaas, D. J. Grove, Phys. Rev., 84, 859, 1951. <sup>8</sup> Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Приборы и техника эксперимента, № 2, 48 (1957).

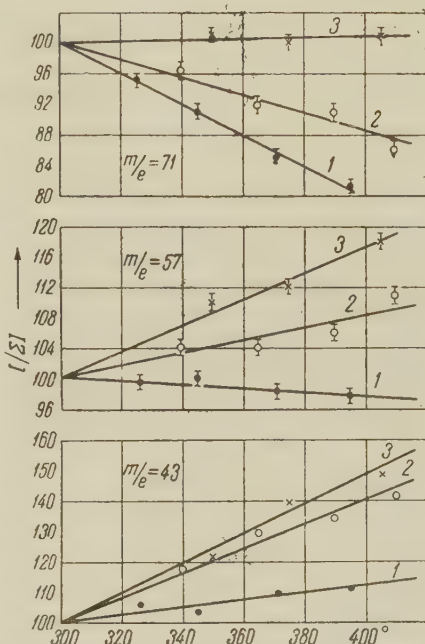


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности осколочных линий в масс-спектре *n*-гептана от температуры при разных энергиях электронов

В. М. ФРИДКИН, Н. Т. КАШУКЕЕВ и И. С. ЖЕЛУДЕВ

# К ТЕОРИИ ФОТОЭЛЕКТРЕТОВ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 27 VII 1957)

Фотоэлектретное состояние в поликристаллической сере было открыто и исследовано Г. Наджаковым в 1937 г. <sup>(1-3)</sup>. В процессе фотопроводимости в слое поликристаллической сере происходило накопление объемного заряда, который после прекращения поляризации мог сохраняться продолжительное время. Поляризованный при фотопроводимости диэлектрик явился аналогом электретов, открытых Эгучи в 1921 г., и был назван Г. Наджаковым фотоэлектретом.

Схема энергетических уровней электронов в монокристалле сере, предложенная П. С. Тартаковским и Г. Рекаловой <sup>(4)</sup>, и исследование объемных зарядов при фотопроводимости, проведенное П. С. Тартаковским и Д. М. Каминкевичем <sup>(5)</sup>, позволяют сделать следующие выводы в отношении механизма образования фотоэлектрета. Под действием света происходит переход электронов из нормальной зоны в зону проводимости, где электроны совершают сдвиг в направлении поля и в конце сдвига, выпадая из зоны проводимости, закрепляются на некоторых локальных уровнях (уровнях прилипания), расположенных ниже зоны проводимости (рис. 1). В сере локальные

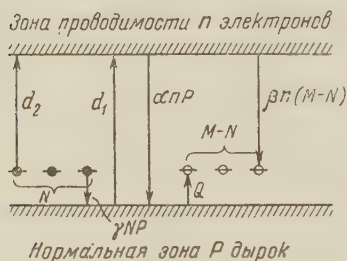


Рис. 1. Схема энергетических уровней электронов в сере

уровни могут быть связаны с неоднородностями структуры кристалла. Как показали исследования Г. Наджакова и Н. Т. Кашукеева <sup>(6)</sup>, темновую деполяризацию фотоэлектрета можно объяснить тепловым переходом электронов из нормальной зоны на свободные уровни прилипания, что вызывает одновременно увеличение темновой дырочной проводимости. Полученная в этой работе энергия активации, соответствующая переходу электронов из нормальной зоны на уровни прилипания, оказалась равной 0,48 эв, что находится в согласии с результатами работы <sup>(4)</sup>.

В настоящей работе делается попытка объяснить некоторые экспериментальные результаты, полученные при исследовании фотоэлектретов <sup>(7)</sup>.

Пусть  $d_1$  — число электронов, переходящих под действием света в единице объема и за единицу времени из нормальной зоны в зону проводимости,  $d_2$  — число электронов, переходящих под действием света в зону проводимости с заполненных уровней прилипания.

$$d_1 = s_1 E, \quad (1)$$

$$d_2 = s_2 N E = k N. \quad (2)$$

Здесь  $E$  — интенсивность света (освещенность),  $N$  — концентрация заполненных электронами уровней прилипания,  $s_1$  и  $s_2$  — коэффициенты, зависящие от поглощения света и квантового выхода. Если

предположить для серы экситонный характер поглощения света и допустить, что переход электронов в зону проводимости из нормальной зоны и локальных уровней происходит в результате «экситонных ударов второго рода»<sup>(8)</sup>, то для  $d_1$  и  $d_2$  можно получить выражения, аналогичные приведенным в работах<sup>(8, 9)</sup>.

Кинетические уравнения, описывающие процесс заполнения уровней прилипания электронами и соответствующие схеме, представленной на рис. 1, имеют следующий вид:

$$\frac{dn}{dt} = d_1 + kN - \beta n(M - N) - \alpha nP, \quad (3)$$

$$\frac{dN}{dt} = Q + \beta n(M - N) - kN - \gamma NP, \quad (4)$$

$$\frac{dP}{dt} = d_1 + Q - \alpha nP - \gamma NP, \quad (5)$$

$$P = N + n, \quad (6)$$

где  $M$  — концентрация уровней прилипания,  $N$  — концентрация электронов на уровнях прилипания,  $n$  — концентрация электронов в зоне проводимости,  $P$  — концентрация дырок в нормальной зоне,  $Q$  — число электронов, переходящих в единице объема и за единицу времени под действием теплового движения из нормальной зоны на уровни прилипания,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — коэффициенты рекомбинации, смысл которых понятен из схемы, представленной на рис. 1.

Задача сводится к определению зависимости  $N$  от времени, так как концентрацию электронов на уровнях прилипания следует считать пропорциональной заряду фотоэлектрета. При этом, естественно, не принимается во внимание кинетика движения электронов в зоне проводимости, и, следовательно, влияние напряженности поля на величину заряда фотоэлектрета.

Так как при комнатной температуре тепловым переходом электронов из нормальной зоны на уровни можно пренебречь<sup>(6)</sup>, положим  $Q = 0$ . Предполагая, что  $n/M$  и  $N/M$  являются малыми параметрами, ограничимся линейными членами в уравнениях (3) и (4). Имея в виду, кроме того, что  $d_2 \ll d_1$ , получаем для нулевых начальных условий следующее решение системы уравнений (3) и (4):

$$N = N_c(1 - e^{-s_2 Et}), \quad (7)$$

где концентрация электронов в стационарном состоянии равна:

$$N_c = s_1 / s_2. \quad (8)$$

Это решение, как было отмечено выше, получено для случая, когда в процессе поляризации лишь незначительная часть свободных уровней заполняется электронами.

Полученное для зависимости плотности концентрации электронов на уровнях прилипания от времени выражение (7) передает эффект насыщения, обнаруженный в работе<sup>(7)</sup> при исследовании зависимости заряда фотоэлектрета от времени поляризации и освещенности.

На рис. 2 представлены полученные в работе<sup>(7)</sup> экспериментальные кривые зависимости начального тока деполяризации фотоэлектрета (пропорционального величине поляризации фотоэлектрета) от времени поляризации для разных освещенностей (монокристалл серы). Из представленных кривых видно, что (7) удовлетворительно передает экспоненциальный характер зависимости заряда фотоэлектрета от освещенности и времени поляризации.

Из (7) и (8) также следует, что при образовании фотоэлектрета выпол-



няется закон взаимозаместимости. Это означает, что при любом времени поляризации  $t$  и любой освещенности  $E$  заряд фотоэлектрета является только функцией произведения  $Et$ . С помощью кривых, представленных на рис. 2, была произведена экспериментальная проверка закона взаимозаместимости для монокристалла серы. На рис. 3 приведена зависимость экспозиции  $Et$ , необходимой для получения определенного заряда фотоэлектрета, от освещенности  $E$ . Легко видеть, что закон взаимозаместимости выполняется для всех освещенностей и использованных при поляризации монокристалла серы.

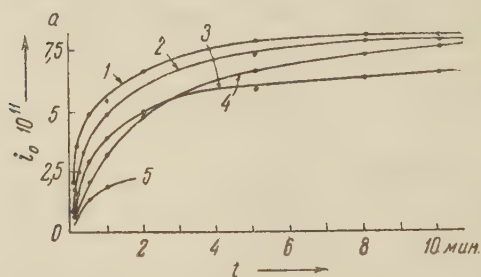


Рис. 2. Кривые зависимости начального тока деполаризации, пропорционального заряду фотоэлектрета, от времени поляризации (монокристалл серы). Напряженность поляризующего поля  $U = 1,5$  кв/см. Освещенности, использованные при поляризации: 1— $110 \cdot 10^{-6}$ , 2— $55 \cdot 10^{-6}$ , 3— $33 \cdot 10^{-6}$ , 4— $17 \cdot 10^{-6}$ , 5— $7 \cdot 10^{-6}$  ватт/см<sup>2</sup>.

от освещенности  $E$ . Легко видеть, что закон взаимозаместимости выполняется для всех освещенностей и использованных при поляризации монокристалла серы.

При этом освещенность изменялась в пределах от  $110 \cdot 10^{-6}$  ватт/см<sup>2</sup> до  $7 \cdot 10^{-6}$  ватт/см<sup>2</sup>.

Теоретический вывод и экспериментальная проверка закона взаимозаместимости для фотоэлектретов представляют самостоятельный интерес. Этот закон может быть положен в основу электрофотографии на фотоэлектретах (<sup>10, 11</sup>) по аналогии с законом взаимозаместимости для фотохимических процессов в галоидах серебра. Учет кинетики движения электрона в

зоне проводимости в процессе образования поляризации должен привести к отклонениям от закона взаимозаместимости. Это может служить возможным объяснением некоторых нарушений закона взаимозаместимости, которые наблюдались при кратковременной поляризации монокристаллов серы в работе (<sup>7</sup>).

Как предполагалось выше, эффект насыщения, наблюдаемый при исследовании зависимости заряда фотоэлектрета от времени поляризации и освещенности, может быть обусловлен заполнением электронами лишь незначительной части свободных уровней. Правильность этого предположения подтверждается экспериментальным исследованием зависимости заряда фотоэлектрета от напряженности поляризующего поля. На рис. 4 представлена зависимость плотности заряда фотоэлектрета (монокристалл серы), измеренного путем интегрирования тока деполаризации по времени, от напряженности поляризующего поля. Из полученных результатов видно, что для серы имеет место прямая пропорциональность между зарядом фотоэлектрета и напряженностью поляризующего поля, причем насыщение отсутствует. Насыщение не наблюдалось и при использовании полей порядка 20 кв/см. При этом условия поляризации выбирались таким образом, чтобы заряд фотоэлектрета не изменялся при изменении в широких пределах освещенности и времени поляризации, т. е. имело место насыщение, обусловленное разобранным выше механизмом. Полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение о том, что в процессе образования фотоэлектрета имеет место частичное заполнение уровней электронами, что, в свою очередь позволяет отказаться от введенного ранее (<sup>7</sup>) предположения о заполнении электронами всего конечного числа ловушек в кристалле. С другой стороны, теоретическая зависимость заряда фотоэлектрета от напряженности поляризующего поля может быть дана лишь на основе общего механизма

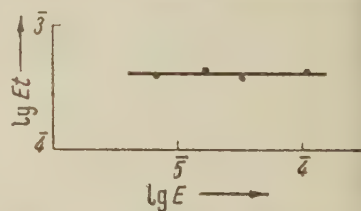


Рис. 3. Проверка выполнения закона взаимозаместимости при образовании заряда фотоэлектрета (монокристалл серы)



поляризации, включающего кинетику движения электрона в зоне проводимости.

Учет в кинетических уравнениях <sup>(4,5)</sup> исследованного в работе <sup>(6)</sup> эффекта перехода электронов под действием теплового движения из нормальной зоны на уровни прилипания приводит к зависимости стационарной концентрации электронов  $N_c$  и, следовательно, заряда фотоэлектрета, от температуры.

В этом случае заряд фотоэлектрета, пропорциональный стационарной концентрации электронов на уровнях, уменьшается с увеличением температуры. Этот эффект обусловлен тем, что тепловой переход электронов из нормальной зоны на уровни уменьшает общую поляризацию кристалла, вызванную внешним полем и обусловленную неравномерным распределением зарядов. Исследования зависимости фотополаризуемости монокристаллов серы от температуры, проведенные Г. Наджаковым и Н. Т. Кашукеевым <sup>(6)</sup>, подтверждают полученные результаты.

Учет температурного эффекта приводит к нарушению закона взаимозаменяемости. При высоких температурах отклонения от закона взаимозаменяемости должны возрастать с уменьшением освещенности, используемой для поляризации кристалла.

Авторы приносят глубокую благодарность акад. А. В. Шубникову и акад. Г. Наджакову за постоянное внимание к работе.

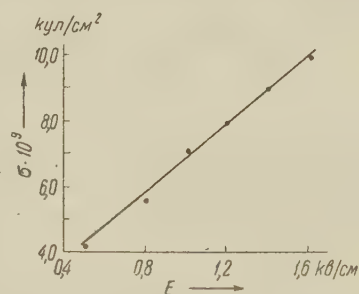


Рис. 4. Зависимость плотности заряда фотоэлектрета  $\sigma$  (монокристалл серы) от напряженности поляризирующего поля. Время поляризации  $t = 10$  мин.; освещенность в процессе поляризации  $E = 100 \cdot 10^{-6}$  ватт/см²

Поступило  
27 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Nadjakoff, Phys. Zs., 39, 6, 226 (1938). <sup>2</sup> Г. Наджаков, С. Р., 204, 1865 (1937).
- <sup>3</sup> Г. Наджаков, Годишник на Софийския унив. физ.-мат. фак., 33, 1 (математика и физика) (1936—1937). <sup>4</sup> П. Тартаковский, Г. Рекалова, ЖЭТФ, 10, 1025 (1940).
- <sup>5</sup> П. С. Тартаковский, Д. М. Каминкер, ЖЭТФ, 10, 2, 139 (1940). <sup>6</sup> Г. Наджаков, Н. Т. Кашукеев, Изв. на Българската академия на науките, сер. физ., 3, 103 (1952). <sup>7</sup> В. М. Фридкин, Кристаллография, 1, 5, 557 (1956). <sup>8</sup> В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ДАН, 77, № 2, 241 (1951). <sup>9</sup> М. Борисов, Ст. Кынев, Докл. Болгарской Акад. наук, 7, 2, 25 (1954). <sup>10</sup> И. С. Желудев, В. М. Фридкин, Докл. Болгарской Акад. наук, 10, 2, 109 (1957). <sup>11</sup> В. М. Фридкин, Кристаллография, 2, 1, 130 (1957).

О. И. МАМАЕВ

# К ВОПРОСУ О НУЛЕВОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ЕЕ ТОПОГРАФИИ В ЮЖНОМ ОКЕАНЕ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 17 VII 1957)

Определим нулевую динамическую поверхность в Мировом океане (1) как нижнюю границу слоя, в котором суммарная трансформация кинетической энергии осредненного течения  $U$  в энергию турбулентности (вследствие действия рейнольдсовых турбулентных напряжений) полностью уравновешивается работой архимедовых сил, затрачиваемой на подавление вертикального турбулентного переноса количества движения в стратифицированной среде. Такое определение, следовательно, предполагает затухание на нулевой поверхности указанного переноса количества движения вследствие реакции архимедовых сил во всем вышележащем слое. Это вполне соответствует представлениям о нулевой поверхности как области, где обращаются в нуль горизонтальные составляющие скорости морских течений. В таком случае для единичного столба указанного слоя толщиной от 0 до  $H$  м ( $H = H(x, y)$  — глубина нулевой поверхности) и единицы времени должно выполняться условие

$$\lim_{z \rightarrow H} \left[ \int_0^H A_U \left( \frac{dU}{dz} \right)^2 dz - \int_0^z A_S \frac{g}{\rho} \frac{d\rho}{dz} dz \right] = 0, \quad (1)$$

откуда следует:

$$\int_0^H A_U \left( \frac{dU}{dz} \right)^2 dz = \int_0^{z=H} A_S \frac{g}{\rho} \frac{d\rho}{dz} dz. \quad (2)$$

Здесь  $z$  — вертикальная координата;  $\rho$  — плотность морской воды ( $\bar{\rho}$  — средняя плотность);  $g$  — ускорение силы тяжести;  $A_U$  и  $A_S$  — соответственно коэффициенты вертикальной турбулентной вязкости и турбулентной диффузии (2). Интегрирование (2) есть, собственно, интегрирование уравнения баланса турбулентной энергии для установившейся вертикальной турбулентности в двухмерном течении при условии пренебрежения малой величиной диссипации турбулентной энергии в теплоту; правомерность последнего условия была указана Д. Л. Лайхтманом для атмосферы (3).

Сделаем следующие упрощающие допущения:

1. Предположим, что плотность и скорость изменяются с глубиной по линейному закону; это соответствует предположению о том, что наблюдаемые отклонения плотности и скорости от линейного профиля обуславливаются адвекцией и горизонтальной турбулентностью. Кроме того, в атмосфере, как следует из теории А. С. Мони́на и А. М. Обухова (4), вне влияния слоя трения профили температуры и ветра имеют линейный характер.

2. Предположим, что отношение  $A_U/A_S$  в каждой точке моря является одинаковым по вертикали; это соответствует предположению о том, что каждая вертикаль в море обладает своим значением осредненного критического числа Ричардсона. Интегрируя (2) при указанных предположениях и разрешая полученное уравнение относительно  $H$ , получаем

$$H = \sqrt{\frac{\bar{A}_U}{\bar{A}_S} \frac{U(0) - U(H)}{g \bar{E}}}, \quad (3)$$

где  $E = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} = \frac{1}{\rho} \frac{\rho(H) - \rho(0)}{H}$  — средняя вертикальная устойчивость водных слоев. Заметим также, что  $U(H) = 0$ , по определению  $H$ .

Сведения относительно коэффициентов турбулентности  $A_U$  и  $A_S$  в море являются крайне скудными; в частности, имеющиеся теоретические формулы Россби и Монтгомери, Мунка и Андерсона, Доброклонского, Цикунова и др. относятся к поверхностному слою моря; для глубокого моря имеется едва ли не одна работа Райли <sup>(5)</sup>, обобщающая данные о коэффициентах, но и она оказывается недостаточной. Кроме того, в выражение (3) входит искомая, в конечном счете, в динамическом методе величина  $U(0)$ .

Поэтому для выявления зависимости (2) в количественном виде было принято сопоставление величин  $H$ ,  $U(0)$  и  $\bar{E}$  для Атлантического океана на основании данных 224 гидрологических станций экспедиционного судна «Метеор», причем первые две величины были сняты с соответствующих карт работы Дефанта о нулевой поверхности <sup>(6)</sup>, а последняя — вычислена по данным о плотности. В результате этого сопоставления, проделанного в работе <sup>(7)</sup>, было выявлено, что

$$\chi = H \sqrt{g\bar{E}} = \sqrt{\frac{A_U}{A_S}} [U(0) - U(H)] = \text{const}, \quad (4)$$

причем величина  $\chi$  оказалась равной примерно 4,5 м/сек.

Полученный вывод представляется возможным применить к другим частям Мирового океана (за исключением, по-видимому, замкнутых морей) на основании единства закона географической зональности, проявляющегося в сходственности типов циркуляции основных водных масс и т. п. во всех океанах на одинаковых широтах. С этой целью был избран Южный океан (точнее, область, лежащая в основном южнее субантарктической конвергенции), где применение других методов определения нулевой поверхности <sup>(8)</sup>, не дающих однозначного решения, затруднительно из-за специфических гидрологических условий антарктического водного кольца (малые скорости морских течений, значительная однородность вод по вертикали и т. п.).

Расчетная формула, на основании (3), при принятых величинах  $\chi = 4,5$  м/сек,  $g = 9,8$  м/сек<sup>2</sup> и  $\bar{\rho} = 1,03$  т/м<sup>3</sup>, имеет вид

$$H = \frac{\bar{\rho} \chi^2}{g [\rho(H) - \rho(0)]} \approx \frac{2,1}{\rho(H) - \rho(0)}. \quad (5)$$

По формуле (4) была обработана значительная часть данных глубоководных станций экспедиционного судна «ДисCOVERи», полученных в исследуемой области и сведенных, по возможности, в меридиональные разрезы, а также некоторые данные станций «Метеора» — всего 432 станции.

Топография нулевой поверхности Южного океана, построенной на основании такой обработки, изображена на рис. 1. Полученная картина согласуется с представлениями о строении нулевой поверхности в высоких широтах, с представлениями о гидрологии антарктических вод <sup>(9, 10)</sup>, а также с определениями порядка глубины нулевой поверхности на основании океанографических <sup>(11)</sup> и гидродинамических <sup>(12)</sup> соображений.

Известную трудность в определении нулевой поверхности вносит существование сезонных ее колебаний, вызванных сезонными колебаниями плотности в поверхностных слоях. Учесть эти колебания не представилось возможным из-за неравномерности размещения гидрологических станций по сезонам. По-видимому этим, а также условиями вблизи льдов (распреснением поверхностных слоев при таянии льдов и затруднением передачи количества движения на глубину) объясняется, в частности, повышение нулевой поверхности к югу в тихоокеанском секторе Антарктики. Кроме того, некоторому уточнению карта подлежит в атлантическом секторе, где отбор станций для обработки из очень большого их общего числа был несколько произвольным. В заключение можно отметить, что нулевая поверхность Южного океана представляет непосредственный интерес не столько с точки зрения вычисления поверхностных течений, сколько глубинных. Подобно



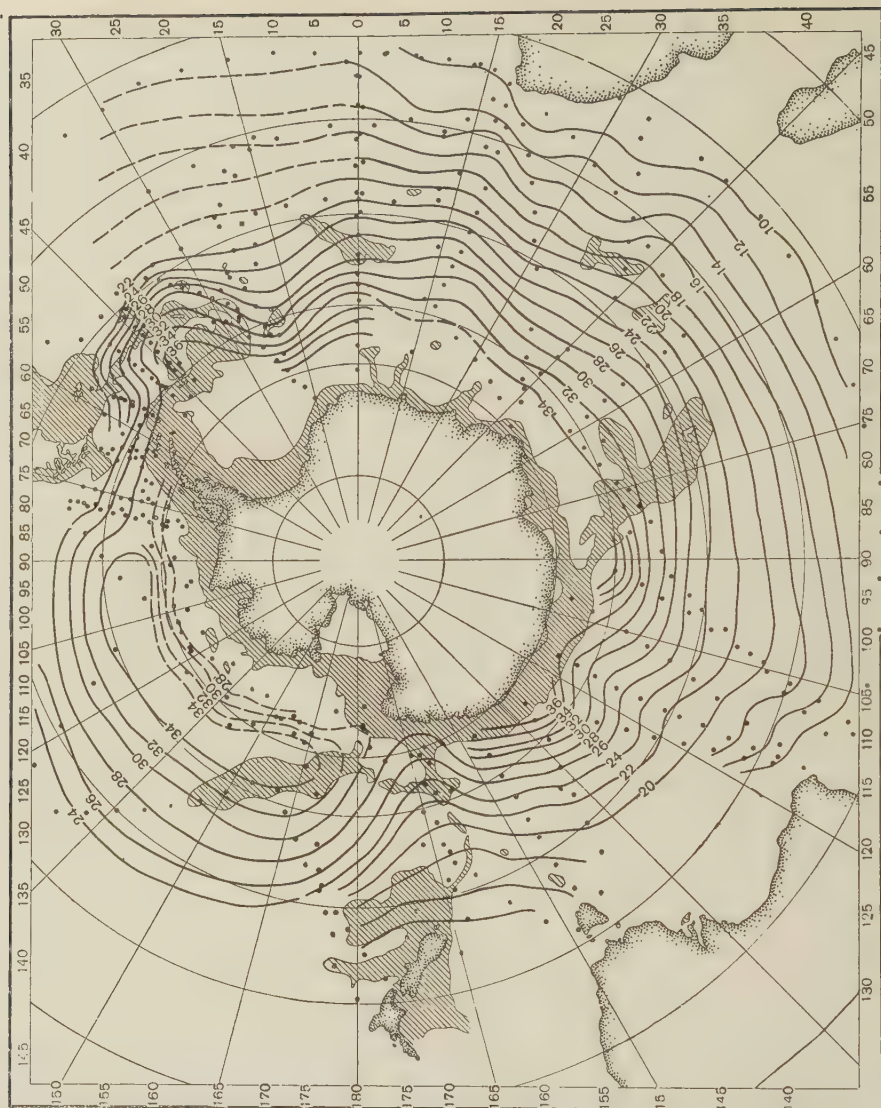


Рис. 1. Карта топографии нулевой динамической поверхности в Южном океане. Изобаты — в гектометрах. Заштрихованы области, где течения простираются до дна

тому как это было сделано Вюстом<sup>(13)</sup> для Атлантического океана, здесь может быть пролит новый свет на вопрос об областях зарождения и путях и скорости распространения придонных антарктических вод.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Зубов, О. И. Мамаев, Динамический метод вычисления элементов морских течений, Л., 1956. <sup>2</sup> Дж. Праудмэн, Динамическая океанография, М., 1957. <sup>3</sup> Д. Л. Лайхтман, Тр. ГГО, в. 56 (118) (1956). <sup>4</sup> А. С. Монин, А. М. Обухов, ДАН, 93, № 2 (1953). <sup>5</sup> G. A. Riley, J. Marine Res., 10, № 3 (1951). <sup>6</sup> A. Defant, Wiss. Ergebnisse d. D. A. E. «Meteor» 1925—1927, 6, Teil 2, Lief. 5 (1941). <sup>7</sup> О. И. Мамаев, Вестн. МГУ, № 2 (1956). <sup>8</sup> О. И. Мамаев, Вестн. МГУ, № 10 (1955). <sup>9</sup> H. U. Sverdrup, R. H. Fleming, M. W. Johnson, The Oceans, 1949. <sup>10</sup> Ю. В. Макаров, Основные черты гидрологического режима антарктических вод, Антарктика, 2, Л., 1956. <sup>11</sup> G. E. R. Deacon, Disc. Rep., 15 (1937). <sup>12</sup> П. С. Линейкин, Основные вопросы динамической теории бароклинного слоя моря, Л., 1957. <sup>13</sup> G. Wüst, Papers in Marine Biology and Oceanogr., Suppl. to 3 of Deep-Sea Research, 1956.



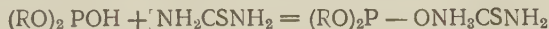
В. С. АБРАМОВ

# О КОНДЕНСАЦИИ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ С ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

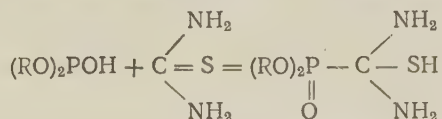
(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 19 VI 1957)

Изучение реакций конденсации диалкилфосфористых кислот с карбонильными соединениями привело нас к выводу, что легче всего реагируют альдегиды, а затем кетоны. В условиях конденсации диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами <sup>(1)</sup>, как мы сообщали <sup>(2)</sup>, не реагируют кислоты, амиды кислот и сложные эфиры, даже эфиры муравьиной кислоты, у которых имеется альдегидная группа, связанная с алкоксигруппой. Это согласуется с рядом Ватсона — рядом уменьшения электрофильной способности карбонильных групп <sup>(3)</sup>. Однако поисковые работы по взаимодействию диалкилфосфористых кислот с производными карбоновых кислот продолжались. Опыты с производными угольной кислоты увенчались успехом; в частности, тиомочевина вступает в реакции с диалкилфосфористыми кислотами.

Тиомочевина имеет основной характер и может реагировать с диалкилфосфористыми кислотами с образованием соли:



Другое возможное течение реакции — присоединение диалкилфосфористых кислот по  $>C=S$ -связи, по аналогии присоединения диалкилфосфористых кислот к карбонильной группе, что можно представить схемой:



В этом случае образуются эфиры ди-амино-сульфгидрил-метилфосфиновой кислоты.

Как показали опыты, тиомочевина вступает в реакции с диалкилфосфористыми кислотами при нагревании до определенной температуры, после чего начинается бурная реакция с разогреванием реакционной массы, например, с диметилфосфористой кислотой. Реакции диалкилфосфористых кислот с тиомочевинной протекают без катализатора и тем легче и энергичнее, чем меньше радикал диалкилфосфористой кислоты: диметилфосфористая кислота реагирует с тиомочевинной при температуре 60°, диэтил, дипропил, ди-изо-пропил- и ди-этокси-этилфосфористые кислоты реагируют при нагревании на водяной бане, дибутил- и ди-изо-бутилфосфористые кислоты реагируют при более высокой температуре. Реакции проводились в запаянных трубках.

Соли диалкилфосфористых кислот относятся к производным трехвалентного фосфора. Для них характерны реакции присоединения, например, серы <sup>(4)</sup>. Если при реакции взаимодействия диалкилфосфористых кислот с тиомочевинной образуются соли, то они должны присоединять серу и переходить в производные тиофосфорной кислоты; если же идет присоединение

диалкилфосфористых кислот по  $>C=S$ -связи и образуются эфиры ди-амино-сульфидрил-метилфосфиновой кислоты, то взаимодействия с серой происходить не должно.

Как показали опыты, продукты реакции диэтилфосфористой и дибутилфосфористой кислот с тиомочевинной не присоединяют серы в среде бензола, водного спирта и диоксана. Это обстоятельство дает нам возможность сделать предварительный вывод о том, что при реакциях взаимодействия диалкилфосфористых кислот с тиомочевинной, вероятно, идет не образование солей, а присоединение кислот по  $>C=S$ -связи. Однако необходимы дальнейшие доказательства структуры полученных веществ, установление механизма реакции и изучение свойств их.

Константы полученных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Эфиры ди-амино-сульфидрил-метилфосфиновой кислоты

| Полученное вещество                                                           | Т. пл., °C | P, %         |       | Выход, % |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------|-------|----------|
|                                                                               |            | найд.        | выч.  |          |
| $(CH_3O)_2P-C(NH_2)_2$<br>$\begin{array}{c} O \\    \\ SH \end{array}$        | 113—114    | 16,44; 16,20 | 16,66 | 20,5     |
| $(C_2H_5O)_2P-C(NH_2)_2$<br>$\begin{array}{c} O \\    \\ SH \end{array}$      | 109—110    | 14,30; 14,78 | 14,49 | 49,8     |
| $(C_3H_7O)_2P-C(NH_2)_2$<br>$\begin{array}{c} O \\    \\ SH \end{array}$      | 103—104    | 12,76; 12,84 | 12,81 | 52,0     |
| $(C_4H_9O)_2P-C(NH_2)_2$<br>$\begin{array}{c} O \\    \\ SH \end{array}$      | 114—115    | 11,65; 11,52 | 11,48 | 30,0     |
| изо- $(C_6H_5O)_2P-C(NH_2)_2$<br>$\begin{array}{c} O \\    \\ SH \end{array}$ | 144—145    | 11,28; 11,40 | 11,48 | 21,0     |

Продукты конденсации хорошо растворимы в воде, спирте и других растворителях, из которых трудно кристаллизуются. Перекристаллизация производилась из диоксана. Эфиры ди-амино-сульфидрил-метилфосфиновой кислоты представляют собой жирные на ощупь, парафинообразные кристаллы. Температура плавления их, которой предшествует сжимание вещества в комочек, получается несколько растянутой. Выхода сырых продуктов хорошие, однако при перекристаллизации происходят большие потери.

Предварительные опыты показали, что тиомочевина вступает в реакции также и с другими фосфористыми кислотами, например, с кислыми эфирами фенолфосфинистой кислоты.

Предварительно установлено также, что в реакцию с диалкилфосфористыми кислотами вступают мочевины, формамид и другие производные карбоновых кислот. Работы в этом направлении продолжаются.

Выражаю благодарность А. Е. Жаворонковой за участие в проведении настоящей работы.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
12 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Абрамов, ДАН, 73, 487 (1950); ЖОХ, 22, 647 (1952).
- <sup>2</sup> В. С. Абрамов, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1957, стр. 218.
- <sup>3</sup> А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, 1950, стр. 147.
- <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, 25, 67 (1955).

Ю. А. АРБУЗОВ и Ю. А. ОВЧИННИКОВ

## СИНТЕЗ 3-ОКСИПИРРОЛИДИНОВ И 3-ОКСИТИОФАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 VII 1957)

В настоящее время известно большое количество соединений, содержащих пирролидиновый цикл. Однако ряд функциональных производных пирролидина до сих пор остается мало изученным. Так 3-оксипирролидин, его гомологи и N-замещенные 3-оксипирролидины изучены весьма мало. В литературе (<sup>1-4</sup>) описаны лишь отдельные представители 3-оксипирролидинов, причем методы их получения, как правило, различны и специфичны для каждого соединения.

В 1952 г. Ю. А. Арбузовым и Л. И. Хмельницким (<sup>5</sup>) был найден метод синтеза N-замещенных 3-оксипирролидинов путем конденсации 1,4-дибромбутанола с первичными аминами. Однако найденный метод неудобен из-за сложности получения 1,4-дибромбутанола и недостаточно высоких выходов 3-оксипирролидинов.

В 1955 г. В. Реппе с сотрудниками (<sup>6</sup>) описали получение 1-арил-3-оксипирролидинов путем нагревания в автоклаве при 180—190° 1,2,4-триоксибутана со смесью первичного ароматического амина и его хлоргидрата. Однако выходы 1-арил-3-оксипирролидинов были низки.

Представляло значительный интерес найти удобный метод синтеза 3-оксипирролидина и N-замещенных 3-оксипирролидинов, что и явилось основной задачей настоящей работы.

Естественно было использовать для этой цели 1,4-дихлорбутанол, который был нами получен с высоким выходом при восстановлении литий-алюминий-гидридом 1,4-дихлорбутанола. Последний же легко и с хорошим выходом получается путем присоединения хлорацетилхлорида к этилену в присутствии хлористого алюминия (<sup>7,8</sup>).

Нами найдено, что при нагревании 1,4-дихлорбутанола с эквимолекулярными количествами первичных аминов в среде абсолютного спирта в присутствии поташа с высокими выходами образуются N-замещенные 3-оксипирролидины. Этим методом нами получены 1-фенил-3-оксипирролидин, 1-*n*-толил-3-оксипирролидин, 1-*n*-анизил-3-оксипирролидин, 1-*n*-бутил-3-оксипирролидин и 1-бензил-3-оксипирролидин.

При каталитическом дебензилировании 1-бензил-3-оксипирролидина в присутствии окиси палладия мы получили с высоким выходом 3-оксипирролидин. 3-Оксипирролидин до последнего времени не был известен, и лишь в 1957 г. было опубликовано краткое сообщение Р. Куна (<sup>9</sup>), в котором описан синтез 3-оксипирролидина. Следует отметить, что метод получения 3-оксипирролидина, разработанный Р. Куном, значительно сложнее нашего метода.

При конденсации 1,4-дихлорбутанола с сульфидом натрия нами получен с хорошим выходом ранее неизвестный 3-окситиофан.



## Экспериментальная часть

### Получение 1,4-дихлорбутанола

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, верхний конец которого заперт хлоркальциевой трубкой, помещался раствор 70,5 г (0,5 мол.) свежеперегнанного 1,4-дихлорбутанола в 100 мл абс. эфира. Колба помещалась в ледяную баню, и при перемешивании из капельной воронки добавлялся в течение 4 час. раствор 10 г (0,26 мол.) литий-алюминий-гидрида в 300 мл абс. эфира. Реакционная смесь перемешивалась при охлаждении льдом еще в течение часа, а затем к ней было последовательно добавлено по каплям 120 мл воды и 200 мл 10% серной кислоты. После растворения осадка гидроокисей эфирный слой отделялся, а водный слой многократно экстрагировался эфиром. Объединенный эфирный раствор сушился безводным сульфатом магния. Растворитель отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 51,7 г (72%) 1,4-дихлорбутанола с такими константами: т. кип. 95—98°/18 мм,  $d_4^{20}$  1,2922,  $n_D^{20}$  1,4882;  $MR_D$  31,90; вычислено для  $C_4H_8OCl_2$  31,93.

Найдено %: Cl 48,93  
 $C_4H_8OCl_2$ . Вычислено %: Cl 49,58

1,4-Дихлорбутанол — бесцветная густая жидкость с характерным запахом. Литературные данные: т. кип. 95 — 100°/18 мм <sup>(6)</sup>.

### Получение 3-оксипирролидинов

Конденсация 1,4-дихлорбутанола с первичными аминами нами проводилась следующим образом. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещались 1,4-дихлорбутанол (1 моль), первичный амин (1 моль), абс. спирт и тонко растертый сухой поташ (1—1,5 мол.). Колба нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20—25 час. Затем смесь охлаждалась, осадок отфильтровывался и промывался на фильтре абс. спиртом. Спирт отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме.

1-Фенил-3-оксипирролидин. Смесь 37 г (0,26 мол.) 1,4-дихлорбутанола, 24,2 г (0,26 мол.) анилина, 90 мл абс. спирта и 54 г (0,39 мол.) поташа нагревалась в течение 20 час. Получено 34,7 г (82%) 1-фенил-3-оксипирролидина с т. кип. 134—137°/1 мм. Вещество кристаллизуется уже при перегонке в виде бесцветных волокон. Т. пл. 96—97°. Литературные данные: т. пл. 96—97° <sup>(5)</sup>; т. кип. 138—144°/1 мм <sup>(6)</sup>.

1-*n*-Толлил-3-оксипирролидин. Смесь 14,3 г (0,1 мол.) 1,4-дихлорбутанола, 10,7 г (0,1 мол.) *n*-толуидина, 40 мл абс. спирта и 15 г (0,11 мол.) поташа нагревалась в течение 25 час. Получено 14,5 г (82%) 1-*n*-толил-3-оксипирролидина с т. кип. 148 — 152°/1 мм. Вещество кристаллизуется уже при перегонке в виде бесцветных волокон. Т. пл. 85—86°. Литературные данные: т. пл. 84—85° <sup>(5)</sup>.

1-*n*-Анизил-3-оксипирролидин. Смесь 15 г (0,105 мол.) 1,4-дихлорбутанола, 13 г (0,105 мол.) *n*-анизидина, 50 мл абс. спирта и 22 г (0,16 мол.) поташа нагревалась в течение 25 час. Получено 19,5 г (95%) 1-*n*-анизил-3-оксипирролидина с т. кип. 164—166°/1 мм. Вещество кристаллизуется уже при перегонке в виде бесцветных волокон. Т. пл. 73—74°.

Найдено %: C 68,30; H 8,11; N 7,46  
 $C_{11}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: C 68,37; H 7,82; N 7,25.

1-*n*-Бутил-3-оксипирролидин. Смесь 11 г (0,077 мол.) 1,4-дихлорбутанола, 5,6 г (0,077 мол.) *n*-бутиламина, 40 мл абс. спирта и 16,2 г (0,12 мол.) поташа нагревалась в течение 20 час. Получено 8,9 г (81%) 1-*n*-бутил-3-оксипирролидина со следующими константами: т. кип. 84—



86°/3 мм,  $d_4^{20}$  0,9425,  $n_D^{20}$  1,4697;  $MR_D$  42,37; вычислено для  $C_8H_{17}ON$  42,41.

Найдено %: С 66,80; Н 12,12; N 9,88  
 $C_8H_{17}ON$ . Вычислено %: С 67,08; Н 11,96; N 9,98

Литературные данные: т. кип. 120°/22 мм,  $n_D^{20}$  1,4659 (3).

Пикролонат 1-н-бутил-3-оксипирролидина. Раствор 1,10 г (0,0077 мол.) 1-н-бутил-3-оксипирролидина в 30 мл спирта приливался к раствору 2,05 г (0,0077 мол.) пикролоновой кислоты в 85 мл спирта. Через 10 час. выделившиеся из раствора желтые кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из спирта. Получено 2,95 г (95%) пикролоната 1-н-бутил-3-оксипирролидина с т. пл. 167—169° (с разложением). Ярко-желтые иглы. Литературные данные: т. пл. 167,5—169,5° (с разложением) (3).

1-Бензил-3-оксипирролидин. Смесь 28,6 г (0,2 мол.) 1,4-дихлорбутанола, 21,4 г (0,2 мол.) бензиламина, 80 мл абс. спирта и 41,4 г (0,3 мол.) поташа нагревалась в течение 25 час. Получено 27,8 г (79%) 1-бензил-3-оксипирролидина с такими константами: т. кип. 138—141°/6,5 мм,  $d_4^{20}$  1,0688,  $n_D^{20}$  1,5528;  $MR_D$  53,05; вычислено для  $C_{11}H_{15}ON$  52,66.

Найдено %: С 74,72; Н 8,77; N 7,89  
 $C_{11}H_{15}ON$ . Вычислено %: С 74,54; Н 8,53; N 7,90

Бесцветная густая жидкость.

3,5-Динитробензоат 1-бензил-3-оксипирролидина. Смесь 3,31 г (0,019 мол.) 1-бензил-3-оксипирролидина, 4,38 г (0,019 мол.) 3,5-динитробензоилхлорида и 8 мл сухого пиридина нагревалась на кипящей водяной бане в течение 15 мин. К охлажденной смеси добавлялась 10% соляная кислота, выпавший осадок отфильтровывался, промывался разбавленной соляной кислотой, водой и перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 6,20 г (89%) 3,5-динитробензоата 1-бензил-3-оксипирролидина с т. пл. 227—228° (с разложением). Блестящие бесцветные иглы.

Найдено %: N 11,25  
 $C_{18}H_{17}O_6N_3$ . Вычислено %: N 11,32

Каталитическое дебензилирование 1-бензил-3-оксипирролидина. 4,5 г (0,025 мол.) 1-бензил-3-оксипирролидина растворялись в 50 мл абс. спирта и гидрировались при комнатной температуре и обычном давлении в присутствии 0,8 г окиси палладия. Поглощение водорода закончилось через 8 час., причем поглотилось 615 мл водорода (0°/760 мм). Катализатор отфильтровывался, растворитель отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 1,9 г (86%) 3-оксипирролидина с т. кип. 102—104°/12 мм.

3-Оксипирролидин — бесцветная довольно густая жидкость с характерным запахом. Литературные данные: т. кип. 102—103°/12 мм (9).

Пикролонат 3-оксипирролидина. Раствор 0,5 г (0,0057 мол.) 3-оксипирролидина в 20 мл спирта приливался к раствору 1,50 г (0,0057 мол.) пикролоновой кислоты в 40 мл спирта. Через 10 час. выделившиеся из раствора желтые кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из спирта. Получено 1,80 г (90%) пикролоната 3-оксипирролидина в виде желтых игл, имеющих т. пл. 228—229° (с разложением).

Найдено %: N 19,43  
 $C_{14}H_{17}O_6N_5$ . Вычислено %: N 19,88

Литературные данные: т. пл. 228—230° (с разложением) (9).

### Получение 3-окситиофана

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещался раствор 21,5 г (0,15 мол.) 1,4-дихлорбутанола в 200 мл 50% спирта. Раствор нагревался до 60°, и к нему при пере-

мешивании добавлялся в течение 40 мин. раствор 72 г (0,3 мол.) кристаллического сульфида натрия в 100 мл воды. Введение раствора сульфида натрия сопровождалось разогреванием реакционной смеси, так что температура ее без подогревания извне поддерживалась около 60°. Затем реакционная смесь нагревалась при перемешивании на кипящей водяной бане в течение 4 час. Смесь охлаждалась, и к ней добавлялась до кислой реакции по лакмусу 20% соляная кислота. Далее в вакууме отгонялся спирт, а остаток многократно экстрагировался эфиром. Объединенный эфирный раствор сушился безводным сульфатом магния. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 11,6 г (74%) 3-окситиофана со следующими константами: т. кип. 84—85°/7 мм,  $d_4^{20}$  1,1762,  $n_D^{20}$  1,5427;  $MR_D$  27,90; вычислено для  $C_4H_8OS$  28,07.

Найдено %: С 46,03; Н 7,68  
 $C_4H_8OS$ . Вычислено %: С 46,12; Н 7,74.

Довольно густая бесцветная жидкость с характерным неприятным запахом.

Ацетат-3-окситиофана. Смесь 3,6 г (0,034 мол.) 3-окситиофана и 7,2 г (0,092 мол.) хлористого ацетила кипятилась на водяной бане в течение часа. Избыток хлористого ацетила отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 3,9 г (78%) ацетата-3-окситиофана с константами: т. кип. 82—83°/7 мм,  $d_4^{20}$  1,1502,  $n_D^{20}$  1,5003;  $MR_D$  37,41; вычислено для  $C_6H_{10}O_2S$  37,43.

Найдено %: С 49,61; Н 7,01  
 $C_6H_{10}O_2S$ . Вычислено %: С 49,28; Н 6,89

3,5-Динитробензоат 3-окситиофана. Смесь 2,07 г (0,02 мол.) 3-окситиофана, 4,61 г (0,02 мол.) 3,5-динитробензоилхлорида и 8 мл сухого пиридина нагревалась на кипящей водяной бане в течение 15 мин. Смесь охлаждалась, и к ней добавлялась 10% соляная кислота. Выделившийся осадок отфильтровывался, промывался разбавленной соляной кислотой, водой и перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 5,7 г (95%) 3,5-динитробензоата 3-окситиофана в виде блестящих пластинок с т. пл. 121—121,5°.

Найдено %: N 9,65  
 $C_{11}H_{10}O_6N_2S$ . Вычислено %: N 9,39

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Pauly, Lieb. Ann., 322, 77 (1902). <sup>2</sup> G. Mannich, Th. Gollasch, Ber., 61, 263 (1928). <sup>3</sup> N. J. Leonard, S. Swann, H. L. Dryden, J. Am. Chem. Soc., 74, 2871 (1952). <sup>4</sup> P. L. Southwick, H. L. Diamond, J. Am. Chem. Soc., 76, 5667 (1954). <sup>5</sup> Ю. А. Арбузов, Л. И. Хмельницкий, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 766. <sup>6</sup> W. Reppe et al., Lieb. Ann., 596, 1 (1955). <sup>7</sup> G. Baddeley, H. T. Taylor, W. Pickles, J. Chem. Soc., 1953, 124. <sup>8</sup> Ю. А. Арбузов, Б. Л. Дяткин, ДАН, 111, 1249 (1956). <sup>9</sup> R. Kuhn, C. Osswald, Angew. Chem., 69, 60 (1957).

Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК и Е. Н. ЦВЕТКОВ

## МЕТОД СИНТЕЗА ЭФИРОВ АЛКИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ

Эфиры алкилфосфинистых кислот являются сравнительно труднодоступными веществами. Представители этого класса соединений были синтезированы в 1952 г. из соответствующих алкилдихлорфосфинов Б. А. Арбузовым и Н. И. Ризположенским<sup>(1)</sup>, а также А. И. Разумовым, О. А. Мухачевой и Сим До Хен<sup>(2, 3)</sup>. Ряд дифениловых эфиров фосфинистых кислот получен Г. Камаем и Е. А. Герасимовой<sup>(4)</sup> действием дифенилхлорфосфита на магнийорганические соединения. Значительно полнее исследованы эфиры арилфосфинистых кислот, впервые описанные в работах А. Михаэлиса<sup>(5)</sup> и А. Е. Арбузова<sup>(6)</sup>.

Обычный метод получения эфиров фосфинистых кислот основан на взаимодействии соответствующих дихлорфосфинов с алкоголями или со спиртами в присутствии оснований. Если для арилдихлорфосфинов разработаны удовлетворительные методы синтеза<sup>(7, 8)</sup>, то получение алкилдихлорфосфинов все еще представляет значительные препаративные трудности. Синтез с помощью ртутноорганических соединений<sup>(9)</sup>, являвшийся до самого последнего времени единственным общим методом, связан с применением токсичных веществ и осложнен трудностью очистки алкилдихлорфосфинов от примесей ртутноорганических производных. Предложенный в 1949 г. (10) синтез через свинцовоорганические соединения (на примере этилдихлорфосфина) имеет ограниченные возможности, так как практически доступным является лишь тетраэтилсвинец. Разработанные позднее методы синтеза с помощью кадмий-<sup>(11)</sup> и цинкорганических<sup>(8)</sup> производных свободны от указанных выше недостатков, но дают сравнительно низкие выходы (26—47%) алкилдихлорфосфинов.

В настоящей работе описывается общий метод синтеза эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот действием магнийорганических соединений на диалкилхлорфосфиты при температуре — 60°



Проведение реакций в условиях низкой температуры дает возможность осуществить избирательное, не затрагивающее алкоксильных групп замещение атомов хлора диалкилхлорфосфитов на алкильные или арильные радикалы.

Раствор магнийорганического соединения (0,11 моля галоидного алкила или арила, 0,11 г-атома магния в 50 мл эфира) прибавлялся по каплям (15—20 мин.) к 0,1 моля диалкилхлорфосфита в 50 мл эфира при температуре реакционной массы — 60±5° и энергичном перемешивании. По окончании прибавления эфирный раствор декантировался, осадок промывался сухим петролейным эфиром (3 × 50 мл), растворители удалялись, остаток перегонялся в вакууме. Все операции проводились в атмосфере сухого азота. Выходы, константы и аналитические данные полученных эфиров приведены в табл. 1.

В качестве галоидных алкилов и арилов использовались бромистые производные; исключение составляют хлористый бензил и йодистый метил. В последнем случае полезно тщательное отделение йодистого магния, что



Таблиця 1

| № п/п | Формула                                                            | Выход<br>в % | Т. кип. в °С/гравл.<br>в мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MR    |       | C              |       | H              |       | P              |       |
|-------|--------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------|------------|------------|-------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
|       |                                                                    |              |                             |            |            | найд. | выч.  | найд.          | выч.  | найд.          | выч.  | найд.          | выч.  |
|       |                                                                    |              |                             |            |            |       |       |                |       |                |       |                |       |
| 1     | $\text{CH}_3\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$                     | 69,5         | 39—40/1 мм                  | 1,4348     | 0,8902     | 56,30 | 55,89 | 56,10<br>56,12 | 56,26 | 11,05<br>10,99 | 11,02 | 15,81<br>15,82 | 16,13 |
| 2     | $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$            | 64,3         | 56—56,5/7 мм                | 1,4318     | 0,8935     | 51,70 | 51,27 | 54,00<br>53,87 | 53,93 | 10,89<br>10,86 | 10,74 | 17,60<br>17,65 | 17,39 |
| 3     | $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$            | 70,0         | 47—48/1 мм                  | 1,4370     | 0,8871     | 60,92 | 60,51 | 58,18<br>58,08 | 58,21 | 11,07<br>11,07 | 11,24 | 15,38<br>15,24 | 15,02 |
| 4     | $\text{C}_3\text{H}_7\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$            | 66,4         | 59,8—60,3/1 мм              | 1,4393     | 0,8851     | 65,50 | 65,12 | 59,70<br>59,56 | 59,96 | 11,37<br>11,41 | 11,45 | 13,86<br>14,11 | 14,06 |
| 5     | $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$            | 68,4         | 68—69/1 мм                  | 1,4420     | 0,8839     | 70,14 | 69,74 | 61,46<br>61,33 | 61,51 | 11,51<br>11,58 | 11,61 | 13,51<br>13,49 | 13,22 |
| 6     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ | 54,5         | 103—104/1 мм                | 1,4972     | 0,9742     | 80,62 | 80,00 | 66,96<br>66,85 | 67,17 | 9,24<br>9,34   | 9,39  | 11,32<br>11,35 | 11,54 |
| 7     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$            | 63,0         | 97,5—98,5/1 мм              | 1,4993     | 0,9769     | 76,54 | 75,38 | 66,12<br>66,14 | 66,15 | 9,16<br>9,04   | 9,12  | 12,40<br>12,23 | 12,18 |
| 8     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$            | 61,5         | 73—74/1 мм                  | 1,5072     | 1,0000     | 67,35 | 66,14 | 64,03<br>63,96 | 63,71 | 8,50<br>8,44   | 8,46  | 13,61<br>13,54 | 13,70 |
| 9     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$            | 53,7         | 62,5—63/1 мм                | 1,5131     | 1,0252     | 58,13 | 56,91 | 60,85<br>60,84 | 60,59 | 7,71<br>7,83   | 7,63  | 15,28<br>15,25 | 15,63 |
| 10    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$            | 81,5         | 83—83/2 мм                  | 1,4827     |            |       |       | 64,45<br>64,10 | 64,43 | 9,47<br>9,47   | 9,57  | 12,41<br>12,80 | 12,78 |

[illegible]



| № п/п | Формула                                     | Выход в % | Т. кип. (т. пл.)<br>•С/давл. в мм | $n_D^{20}$   | $d_4^{20}$ | MR    |      | C              |       | H              |      | P $^{12}$ Cu $_2$ P $_2$ O $_7$ |       | S (I)          |       |
|-------|---------------------------------------------|-----------|-----------------------------------|--------------|------------|-------|------|----------------|-------|----------------|------|---------------------------------|-------|----------------|-------|
|       |                                             |           |                                   |              |            | найд. | выч. | найд.          | выч.  | найд.          | выч. | найд.                           | выч.  | найд.          | выч.  |
| 1     | CH $_3$ PS (OC $_4$ H $_9$ ) $_2$           | 87,3      | 69—70/1 мм                        | 1,46220,9872 |            |       |      | 48,20<br>48,23 | 48,19 | 9,54<br>9,61   |      | 13,55<br>13,37                  | 13,81 | 14,43<br>14,25 | 14,30 |
| 2     | C $_2$ H $_5$ PS (OC $_4$ H $_9$ ) $_2$     | 85,4      | 76—77/1 мм                        | 1,46280,9786 |            |       |      | 50,44<br>50,49 | 50,39 | 9,84<br>9,78   |      | 13,05<br>13,23                  | 13,00 | 13,56<br>13,61 | 13,45 |
| 3     | C $_3$ H $_7$ PS (OC $_3$ H $_7$ ) $_2$     | 86,6      | 55—56/1 мм                        | 1,46301,0007 |            |       |      | 45,47<br>45,49 | 45,69 | 9,15<br>9,15   |      | 14,28<br>14,22                  | 14,73 | 15,05<br>15,22 | 15,25 |
| 4     | C $_3$ H $_7$ PS (OC $_4$ H $_9$ ) $_2$     | 87,5      | 84—85/1 мм                        | 1,46230,9702 |            |       |      | 52,20<br>52,08 | 52,34 | 10,02<br>10,11 |      | 12,14<br>12,31                  | 12,27 | 12,59<br>12,50 | 12,71 |
| 5     | C $_6$ H $_5$ P (OC $_2$ H $_5$ ) $_2$ ·CuJ | 71        | 122,5—123,5<br>(из сп.)           |              |            |       |      | 30,81<br>30,55 | 30,90 | 3,91<br>3,83   |      | 38,74<br>38,33                  | 38,73 | 33,08<br>33,25 | 32,66 |
| 6     | C $_6$ H $_5$ P (OC $_3$ H $_7$ ) $_2$ ·CuJ | 74,4      | 129,5—130,5<br>(из сп.)           |              |            |       |      | 34,47<br>34,58 | 34,58 | 4,65<br>4,73   |      | 36,37<br>36,39                  | 36,42 | 30,77<br>30,69 | 30,46 |
| 7     | C $_6$ H $_5$ P (OC $_4$ H $_9$ ) $_2$ ·CuJ | 75        | 88—89<br>(из сп.)                 |              |            |       |      | 37,77<br>37,55 | 37,81 | 5,39<br>5,23   |      | 34,21<br>34,01                  | 33,83 | 28,90<br>29,19 | 28,53 |

Литературные данные: № 1 — т. кип. 72—74°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4535,  $d_4^{20}$  0,9848 (13). № 2 — т. кип. 79,5—83°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4533,  $d_4^{20}$  0,9775 (13); т. кип. 97—98°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4510,  $d_4^{20}$  0,9768 (14). № 3 — т. кип. 69—70°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4622,  $d_4^{20}$  1,0005 (1). № 4 — т. кип. 103—104°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4580,  $d_4^{20}$  0,9772 (14).

достигается удалением из реакционной смеси эфира и последующей экстракцией остатка петролейным эфиром.

Полученные эфиры алкилфосфинистых кислот легко окисляются на воздухе, энергично присоединяют серу и йодистую медь. Для подтверждения строения синтезированных веществ из них получены обычными методами некоторые эфиры алкилтиофосфиновых кислот и комплексные соединения арилфосфинистых эфиров с йодистой медью (см. табл. 2).

Для расчета молекулярных рефракций эфиров фосфинистых кислот применялось значение атомной рефракции фосфора, предложенное А. И. Разумовым и О. А. Мухачевой<sup>(3)</sup> и равное 7,74. В случае эфиров алкилфосфинистых кислот наблюдалось постоянное превышение найденной молекулярной рефракции над вычисленной, равное в среднем 0,41; для арилфосфинистых эфиров отмечена экзальтация порядка 1,20.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 854. <sup>2</sup> А. И. Разумов, О. А. Мухачева, Сим До Хен, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 894; А. И. Разумов, О. А. Мухачева, ЖОХ, 26, 2463 (1956). <sup>3</sup> А. И. Разумов, О. А. Мухачева, ЖОХ, 26, 1436 (1956). <sup>4</sup> Г. Камай, Е. А. Герасимова, Тр. Казанск. хим.-технол. инст., 15, 26 (1951). <sup>5</sup> Н. Köhler, A. Michaelis, Ber., 10, 816 (1877). <sup>6a</sup> А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 42, 395 (1910); О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора, Диссертация, Казань, 1914; ЖОХ, 4, 898 (1934); <sup>6b</sup> А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 167. <sup>7</sup> G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, N. Y., 1950, p. 43. <sup>8</sup> Th. Weil, B. Prijs, H. Erleymeyer, Helv. Chim. Acta, 35, 1412 (1952); 36, 1314 (1953). <sup>9</sup> A. Michaelis, Ber., 13, 2174 (1880); F. Guichard, Ber., 32, 1572 (1899). <sup>10</sup> M. S. Kharasch, E. V. Jensen, S. Weinhaus, J. Org. Chem., 14, 429 (1949). <sup>11</sup> R. B. Fox, J. Am. Chem. Soc., 72, 4147 (1950). <sup>12</sup> Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 459. <sup>13</sup> М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова, Н. И. Курочкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 193. <sup>14</sup> А. Н. Пудовик, К. А. Кавырзина, ЖОХ, 24, 307 (1954).

Е. П. МИХЕЕВ

## ФОТОХЛОРИРОВАНИЕ ЭТИЛТРИХЛОРСИЛАНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком Б. А. Қазанским 8 VII 1957)

В литературе описано хлорирование этилтрихлорсилана нагреванием с хлористым сульфуром в присутствии перекиси бензоила <sup>(1)</sup> и фотохлорирование в парообразном состоянии хлором в приборе Курсанова <sup>(2)</sup>.

Нами осуществлено фотохлорирование этилтрихлорсилана в жидком состоянии газообразным хлором в описанных ранее условиях <sup>(3)</sup> при освещении лампой накаливания мощностью 150 вт. Исходное вещество, свободное от загрязнения соединениями железа\*, имело  $d_4^{20}$  1,2393 и  $n_D^{20}$  1,4259. Длительность индукционного периода при температуре 20—30° составляла 10 мин. После завершения индукционного периода газообразный хлор подавался со скоростью 0,25—0,3 г-мол/час на 1 г-мол. этилтрихлорсилана до достижения заданного привеса. Охлаждение колбы проточной водой обеспечивало температуру хлорируемой жидкости, равную 15—20°, при этом хлор тотчас реагировал, не окрашивая жидкость.

Смеси после хлорирования разделялись на ректификационной колонке с фарфоровой насадкой эффективностью в 20 т. т. Состав промежуточных фракций вычислялся по плотностям.

Результаты хлорирования приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость плотности, показателя преломления, состава (мол. доли в %) смесей и отношения количеств  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорэтилтрихлорсиланов от степени хлорирования этилтрихлорсилана

|                                                                                              | Степень хлорирования г-мол. $\text{C}_2\text{H}_5$ на 1 г-мол. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ |          |          |        |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|--------|--------|
|                                                                                              | 0,75                                                                                               | 1        | 1,25     | 1,5    | 2      |
| $d_4^{20}$                                                                                   | 1,3674                                                                                             | 1,4015   | 1,4375   | 1,4752 | 1,5180 |
| $n_D^{20}$                                                                                   | 1,4529                                                                                             | 1,4603   | 1,4671   | 1,4748 | 1,4810 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , %                                                      | 30                                                                                                 | 14       | 4        | 0      | 0      |
| $\text{CH}_3\text{ClCHSiCl}_3$ , %                                                           | 17                                                                                                 | 18,5     | 16       |        |        |
| $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ , %                                                  | 48                                                                                                 | 54,5     | 55,5     | 55     | 18     |
| Ди- и полихлорзамещенные и потери, %                                                         | 5                                                                                                  | 13       | 24,5     | 45     | 82     |
| Отношение количеств $\alpha$ - и $\beta$ -изомеров $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ , % | 1 : 2,8                                                                                            | 1 : 2,95 | 1 : 3,45 | —      |        |

Состав смесей свидетельствует о необычно высоком выходе монохлорзамещенных при фотохлорировании этилтрихлорсилана в жидком состоянии.

\* Заметное загрязнение алкилхлорсиланов железом приводит к резкому увеличению длительности индукционного периода и снижению скорости реакции фотохлорирования в жидкой фазе. При загрязнении железом также наблюдается падение выхода монохлорзамещенных одновременно с увеличением выхода ди- и полихлорзамещенных.

При степенях хлорирования 0,75 и 1 г-мол.  $\text{Cl}_2$  на 1 г-мол.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  выходы по вступившему в реакцию хлорсилану соответственно достигают 93 и 85% в то время как соответствующие величины для диэтилдихлорсилана равны 78 и 72% <sup>(3)</sup>, а в случае фотохлорирования в жидком состоянии ближайшего гомолога этилтрихлорсилана — метилтрихлорсилана подавляюще преобладает образование ди- и трихлорзамещенных <sup>(4)</sup>.

При степенях хлорирования 1,5 и 2 г-мол.  $\text{Cl}_2$  на 1 г-мол.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  из трех возможных дихлорзамещенных в смесях преобладает  $\beta, \beta$ -изомер, значительно меньше образуется  $\alpha, \beta$ -изомера и еще меньше  $\alpha, \alpha$ -изомера (т. кип. около  $156^\circ$ , при комнатной температуре — кристаллы). Из трех возможных трихлорзамещенных в упомянутых смесях преобладает изомер с т. кип. около  $200^\circ$ , жидкий при комнатной температуре. Расчет температур кипения двух жидких трихлорзамещенных дает основание полагать, что последний является  $\alpha, \beta, \beta$ -изомером.

Близость температур кипения  $\beta$ -хлорзамещенного и  $\alpha, \alpha$ -дихлорзамещенного, с одной стороны, и  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \beta$ -дихлорзамещенных, с другой, затрудняет разделение высокохлорированных смесей на колонке с эффективностью в 20 т. т. По этой причине состав смесей, приведенный в двух последних столбцах табл. 1, приблизителен, а оценка соотношений ди- и трихлорзамещенных изомеров носит в значительной мере качественный характер.

При действии 0,1 N водного едкого натра на  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \beta$ -дихлорэтилтрихлорсиланы обнаруживается по 4 атома гидролизуемого хлора, при титровании же в спирто-водной среде азотнокислой окисной ртутью обнаруживается по 3 атома гидролизуемого хлора\*.

Таблица 2

| Вещество                                       | Т. кип.,<br>°C | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $MR_D$ |       |
|------------------------------------------------|----------------|------------|------------|--------|-------|
|                                                |                |            |            | найд.  | выч.  |
| $\text{CH}_3\text{ClCHSiCl}_3$                 | 137            | 1,3934     | 1,4559     | 38,61  |       |
| $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$        | 152            | 1,4190     | 1,4640     | 38,50  | 38,39 |
| $\text{ClCH}_2\text{ClCHSiCl}_3$               | 182            | 1,5352     | 1,4853     | 43,41  |       |
| $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$        | 177,2          | 1,5243     | 1,4808     | 43,38  | 43,23 |
| $\text{Cl}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{SiCl}_3$ | ~200           | 1,6149     | 1,4990     | 48,52  | 48,07 |

В табл. 2 приведены физические постоянные хлорзамещенных этилтрихлорсилана, выделенных ректификацией на колонке с эффективностью в 20 т. т.

Всестороннее сопоставление результатов, приводимых в настоящем сообщении, с литературными данными <sup>(1,2)</sup> позволяет расценивать фотохлорирование в жидком состоянии как наиболее рациональный способ хлорирования этилтрихлорсилана.

Поступило  
27 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 485 (1946).  
<sup>2</sup> А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, ДАН, 97, № 4, 689 (1954). <sup>3</sup> Е. П. Михеев, ДАН, 108, № 3, 484 (1956). <sup>4</sup> Ph. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 3512 (1948).

\* Определения гидролизуемого хлора выполнены А. М. Нешумовой и Л. А. Кондратьевой.



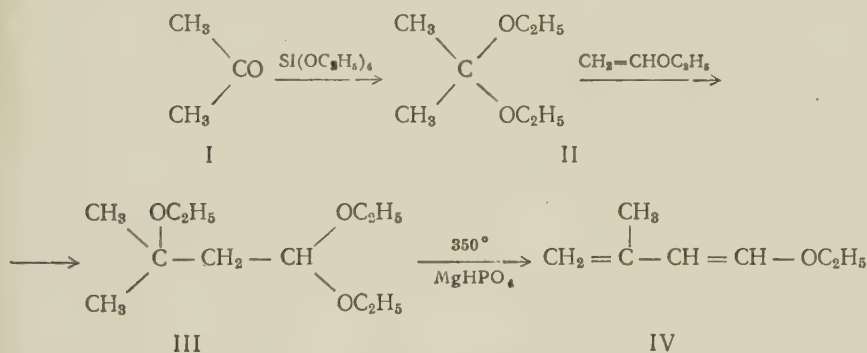
## ХИМИЯ

Академик И. Н. НАЗАРОВ<sup>1</sup>, С. М. МАКИН и Б. К. КРУПЦОВ

## СИНТЕЗ ЭТОКСИИЗОПРЕНА

Алкоксидиены представляют несомненный интерес для органической химии. Наличие в алкоксидиенах двух двойных сопряженных связей и реакционноспособной алкоксильной группы дает возможность применить их для синтеза разнообразных соединений. Особый интерес представляет этоксиизопрен (1-этокси-3-метил бутadiен-1,3) (IV), который вследствие наличия в 3-м положении метильного разветвления обладает изопреноидной структурой, что позволяет применить его для синтеза важных изопреноидов (цитраль, витамин А, каротин и др.).

Нами впервые осуществлен и разработан синтез этоксиизопрена (IV) путем следующих реакций:



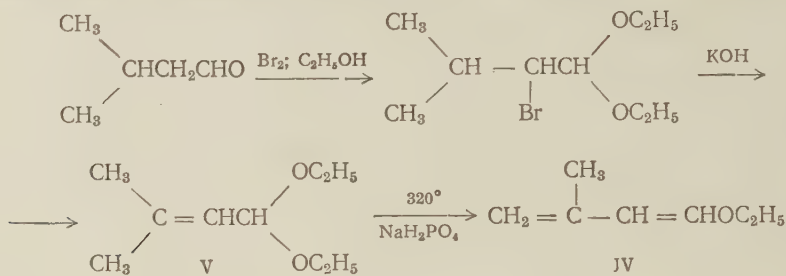
Действием на ацетон тетраэтоксисилана мы получили диэтилкеталь ацетона (II). В литературе имеется указание Гельфериха<sup>(1)</sup> о получении диэтилкетала ацетона из ацетона и тетраэтоксисилана в среде трехкратного избытка этилового спирта в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора. Однако в многочисленных опытах в этих условиях мы получали лишь незначительный выход кетала (10 — 15%). Высокий выход кетала ацетона (92%) удалось получить при применении в качестве катализатора 85% фосфорной кислоты в присутствии небольшого количества этилового спирта (0,5 моля спирта на 1 моль тетраэтоксисилана).

Диэтилкеталь ацетона мы затем вводили в реакцию конденсации с винилэтиловым эфиром. Из литературы известно, что ацетали альдегидов легко вступают в конденсацию с винилэтиловым эфиром в присутствии катализаторов хлористого цинка или трехфтористого бора<sup>(2)</sup>. Однако присоединение кеталей к виниловым эфирам почти не изучено. Имеются лишь патентные данные о присоединении кеталей ацетона и циклогексанона к винилметилловому эфиру с низким выходом<sup>(3)</sup>. Нам удалось осуществить конденсацию диэтилкетала ацетона с винилэтиловым эфиром при 0° в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора с выходом 3-метил-1,1,3-триэтоксипутана (III) 85% на вступивший в реакцию диэтилкеталь ацетона. Во избежание дальнейшей реакции конденсации

1,1,3-триэтокси-3-метилбутана с винилэтиловым эфиром необходимо брать в реакцию полуторный избыток диэтилкетала ацетона.

Ранее было показано, что 1,1,3-триалкоксибутаны и ацетали кротонового альдегида при температуре 250—350° над некоторыми контактными катализаторами превращаются в 1-алкоксибутадиены (4, 5). Нами установлено, что при пропускании паров 1,1,3-триэтокси-3-метилбутана (III) через контактную трубку, наполненную  $MgHPO_4$ -катализатором, при температуре 350° в вакууме 15—20 мм происходит отщепление двух молекул спирта, с выходом 77% получается этоксиизопрен (IV).

Этоксиспропен получен нами также с хорошим выходом при пропускании над контактным катализатором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  паров диэтилацеталь  $\beta$ -метилкротонового альдегида (V). Необходимый для этой реакции диэтилацеталь  $\beta$ -метилкротонового альдегида получен из изовалерьянового альдегида (6).



## Экспериментальная часть

Диэтилкеталь ацетона (II). Смесь 3120 г тетраэтоксисилана, 1200 мл сухого ацетона, 450 мл безводного этилового спирта и 30 мл 85% фосфорной кислоты кипятится в течение 10 час. и затем оставлена на сутки при комнатной температуре. Реакционная масса обработана метилатом натрия до щелочной реакции и подвергнута перегонке. Фракция, собранная в пределах 70—150° (1900 г), встряхивалась в течение 10—15 мин с 30%едким натром (1200 мл), а затем трижды промывалась водой. Вещество высушено поташом и перегнано. Получено 1735 г диэтилкеталья ацетона с т. кип. 112—114°. Из промывных вод путем экстрагирования эфиром выделено дополнительно 100 г кеталья. Общий выход 1835 г (92,5% теории)

1,1,3-триэтокси-3-метилбутан (III). К смеси 1300 г диэтилкетала ацетона и 5,2 мл эфира трехфтористого бора при охлаждении ледяной водой и энергичном перемешивании в течение 3,5 час. добавлено 500 г винилэтилового эфира. Смесь перемешивалась при 4—5° еще 3,5 часа, а затем нейтрализована этилатом натрия. После двух перегонки получено:

1. 615 г исходного диэтилкетала ацетона (II) с т. кип. 110—114°.

2. 903 г 1,1,3-триэтокси-3-метилбутана (III) с т. кип. 78°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4145;  $d_{20}^{20}$  0,8813;  $MR$  найдено 58,01; вычислено 57,92.

Найдено %: С 64,55; 64,45, Н 11,80; 11,77  
 $C_{11}H_{24}O_3$ . Вычислено %: С 64,66; Н 11,84

Выход на вступивший в реакцию кеталь 85%.

3. Остаток 207 г.

Приготовление катализатора  $\text{MgHPO}_4$ . 100 г  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  перемешивали в фарфоровой чашке со 190 г жидкого стекла (уд. вес 1,384) до консистенции густого теста. Полученную массу формовали с помощью металлического шприца (диаметр отверстия 2 мм) в виде «червячков», которые затем нарезали длиной 3—4 мм. Катализатор высушивался при температуре 200° в вакууме 10—15 мм.

Этоксизопрен (1-этоксиз-3-метилбутадиен-1,3 (IV). а. Из 1,1,3-триэтоксиз-3-метилбутана. Через фарфоровую контактную трубку длиной 60 см и диаметром 20 мм

наполненную 100 мл  $\text{MgHPO}_4$ -катализатором, в вакууме 15—20 мм при температуре 350—390° в течение 8 час. пропущено 600 г 3-метил-1,1,3-триэтоксипутана (III). Продукт реакции, собранный в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном, промыт водой, высушен безводным поташом и перегнан в вакууме. Получено 254 г (выход 77%) этоксиизопрена (IV) с т. кип. 75—77°/90 мм;  $n_D^{20}$  1,4618;  $d_{20}^{20}$  0,8345; MR найдено 36,87; вычислено 35,23.

Найдено %: С 75,23; 75,25; Н 10,85; 10,71  
С<sub>7</sub>Н<sub>12</sub>О. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71

б. Из диэтилацетата β-метилкротонового альдегида(V).  
Через вышеописанную контактную трубку, наполненную 60 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -катализатором (5), в вакууме 25 мм при температуре 320° в течение 50 мин., пропущено 30 г диэтилацетата β-метилкротонового альдегида (V), конденсат собран в ловушку, охлаждаемую смесью сухого льда с ацетоном. После обычной обработки и перегонки в вакууме получено 11,6 г (54%) этоксиизопрена (IV) с т. кип. 75—77°/20 мм.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
11 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Helferich, J. Hansen, Ber., 57, 797 (1924). <sup>2</sup> R. J. Hoaglin, D. H. Hirsch, J. Am. Chem. Soc., 71, 3468 (1949). <sup>3</sup> Ам. пат. 2487525; Chem. Abstr., 44, 3011 (1950) <sup>4</sup> Ch. G. Farmilo, R. V. V. Nicholls, Can. J. Res., 28B, 689 (1950). <sup>5</sup> W. Flaig, Lieb. Ann., 568, 1 (1950). <sup>6</sup> F. G. Fischer, K. Löwenberg, Lieb. Ann., 494, 272 (1932).

О. А. РЕУТОВ и Г. М. ОСТАПЧУК

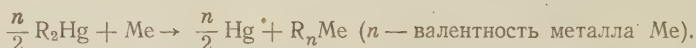
# РЕАКЦИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА СИММЕТРИЧНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННОЙ $\text{Hg}^{203}$

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 25 X 1957)

В связи с работами по исследованию механизма реакций замещения углеродного атома на примере ртутноорганических соединений (<sup>1-4</sup>) мы предприняли систематическое изучение реакционной способности различных типов ртутноорганических соединений в реакциях изотопного обмена с металлической ртутью и галогидной ртутью (<sup>5</sup>).

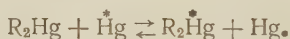
В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты изучения реакции изотопного обмена между диарилртутью и металлической ртутью меченой радиоактивным изотопом  $\text{Hg}^{203}$ .

Хорошо известен метод синтеза металлоорганических соединений взаимодействием ртутноорганических соединений с металлами (Li, Na, Be, Mg, Zn, Cd, Al, In, Sn, Sb, Bi):

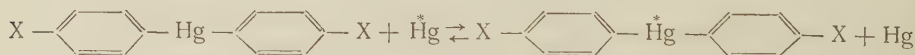


Для наиболее энергичных металлов реакция идет при комнатной температуре, но в случае тяжелых металлов необходимо нагревание до 120—130°. Механизм реакции не изучен.

Простейшей мыслимой моделью этой реакции является реакция изотопного обмена:



Мы нашли, что симметричные ртутноорганические соединения ароматического ряда неожиданным образом реагируют с металлической ртутью в очень мягких условиях. Скорость реакции изотопного обмена



существенно зависит от характера X.

Реакции проводились в органических растворителях при энергичном стандартном перемешивании (1500 ± 200 об/мин.) в термостатированной системе. Для определения процента обмена диарилртуть выделялась из реакционной смеси следующим образом: к отфильтрованному от металлической ртути диоксановому или пиридиновому раствору прибавлялась вода; выпавшая диарилртуть кристаллизовалась из подходящего растворителя до достижения постоянной точки плавления и постоянной радиоактивности. Если в качестве растворителя применялся бензол или ксилол, диарилртуть высаживалась петролевым эфиром. Для измерения радиоактивности препараты наносились (путем накапывания растворов) на фильтры диаметром 20 мм, покрывались лаком из органического стекла (1 г плексигласа на 100 мл дихлорэтана) и высушивались.

Измерения радиоактивности диарилртути проводились на установке Б-2 с помощью торцовых счетчиков МСТ-17 и γ-счетчиков МС-4.



Представление о скорости изотопного обмена в рассматриваемой реакции могут дать следующие цифры.

Для дифенилртути. В ксилоле при 140° (концентрация дифенилртути 0,43 мол/л, ртути 3,4 мол/л) равновесие устанавливается за 30 мин.

В диоксане при 60° (концентрация дифенилртути 0,11 мол/л, ртути 1,7 мол/л) равновесие устанавливается за 2 часа 45 мин.

Для ди-п-анизилртути. В диоксане при 60° (концентрация дианизилртути 0,088 мол/л, ртути 1,74 мол/л) равновесие достигается за 1 час.

В бензоле при 20° (концентрация дианизилртути 0,05 мол/л, ртути 0,87 мол/л) равновесие устанавливается за 16 час.

Обмен ускоряется при повышении температуры и, до определенного предела, при возрастании избытка металлической ртути. Влияния природы растворителя на скорость реакции не отмечено.

В дальнейшем мы решили изучить зависимость скорости изотопного обмена от характера заместителя X. Для этой цели была проведена серия опытов в пиридине в одинаковых условиях\*. Результаты этих опытов приведены в табл. 1; из них следует, что скорость рассматриваемой реакции

Таблица 1

Результаты изотопного обмена ртутьорганических соединений с ртутью в пиридине

| Формула ртутьорганического соединения                            | № опыта | Процент обмена в течение различного времени |          |           |        |          |        |        |        |        |        |          |        |          |        |        |         |
|------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------|----------|-----------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|----------|--------|--------|---------|
|                                                                  |         | 0,25 час.                                   | 0,5 час. | 0,75 час. | 1 час. | 1,5 час. | 2 час. | 3 час. | 4 час. | 5 час. | 6 час. | 6,5 час. | 7 час. | 7,5 час. | 8 час. | 9 час. | 10 час. |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ | 1       | 2                                           | 9        | 14        | 26     | 46       | 78     | 86     | 86     | —      | —      | 88       |        |          |        |        |         |
|                                                                  | 2       | 11                                          | 25       | 41        | 54     | 75       | 89     | 100    | —      | —      | —      | —        |        |          |        |        |         |
| $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$                  | 1       | —                                           | —        | —         | 21     | 37       | 51     | —      | 79     | —      | 83     |          |        |          |        |        |         |
|                                                                  | 2       | —                                           | —        | —         | 18     | 37       | 62     | 82     | 88     | —      | 92     |          |        |          |        |        |         |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$                              | 1       | —                                           | —        | —         | 3      | —        | —      | 22     | —      | —      | 80     | —        | —      | —        | —      | 100    |         |
|                                                                  | 2       | —                                           | —        | —         | 3      | —        | —      | —      | —      | —      | 82     | —        | —      | —        | —      | —      |         |
|                                                                  | 3       | —                                           | —        | —         | 3      | —        | 11     | 26     | 58     | —      | 83     | —        | 82     | —        | —      | —      |         |
| $(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$                    | 1       | —                                           | —        | —         | —      | —        | 7      | —      | 16     | —      | 28     | —        | —      | —        | 48     | —      | 62      |
|                                                                  | 2       | —                                           | —        | —         | —      | —        | 7      | —      | 19     | —      | 40     | —        | —      | —        | —      | 58     | 83      |
|                                                                  | 3       | —                                           | —        | —         | —      | —        | 11     | —      | 28     | —      | 48     | —        | —      | —        | 62     | 74     | 90      |
| $(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$           | 1       | —                                           | —        | —         | —      | —        | —      | —      | —      | —      | —      | —        | —      | —        | —      | —      | 69      |
|                                                                  | 2       | —                                           | —        | —         | 0      | —        | 4      | —      | 11     | —      | —      | —        | —      | —        | —      | —      | 77      |
|                                                                  |         |                                             |          |           |        |          |        |        |        |        |        |          |        |          |        |        | 80      |
|                                                                  |         |                                             |          |           |        |          |        |        |        |        |        |          |        |          |        |        | 98      |

Примечания. 1. Реакция проводилась в пиридине при 60°, концентрация ртутьорганического соединения составляла 0,028 мол/л; ртуть бралась в 50-кратном грамм-эквивалентном избытке. Исключение составляет опыт № 1 с ди-п-нитрофенилртутью, где концентрация ртутьорганического соединения составляла 0,026 мол/л, а ртуть бралась в 100 кратном избытке.

2. Во всех случаях в таблице указан процент обмена от равновесного. изотопного обмена, в зависимости от характера заместителя X, возрастает в последовательности:



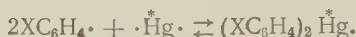
Точность наших опытов\*\* не позволяет установить, какое из ртутьорганических соединений — динитрофенилртуть или дихлорфенилртуть — быстрее реагирует с металлической ртутью.

\* Все опыты проведены в одной и той же колбе на 250 мл, снабженной мешалкой Витта на 1500 ± 200 об/мин.

\*\* В табл. 1 для каждого ртутьорганического соединения приведены результаты двух — трех параллельных опытов. При их сравнении видно, что в большинстве случаев наблюдается воспроизводимость с отклонениями в среднем на ~10%.

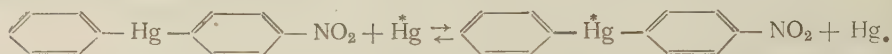
Обращает на себя внимание то обстоятельство, что изотопный обмен идет в весьма мягких условиях, особенно в случае дианизилртути, быстро реагирующей с металлической ртутью уже на холоду\*.

В столь мягких условиях вряд ли возможно протекание реакции через стадию распада диарилртути и образования свободных радикалов:



По-видимому, реакция происходит непосредственно между молекулами диарилртути и металлической ртути.

В пользу этого свидетельствуют также результаты изотопного обмена фенил-*n*-нитрофенилртути:



После достижения изотопного равновесия в реакционной смеси обнаружена только исходная фенил-*n*-нитрофенилртуть. Если бы реакция протекала через стадию образования свободных фенильных и нитрофенильных радикалов, то в реакционной смеси, после установления изотопного равновесия, наряду с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Hg—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  должны были бы находиться и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  и  $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 655.
- <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, ДАН, 88, 483 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 649; Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 850.
- <sup>3</sup> О. А. Реутов, Л. У. Цзин-чжу, ДАН, 110, 575 (1956).
- <sup>4</sup> О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардавейшвили, ДАН, 116, № 4 (1957).
- <sup>5</sup> О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, У Я н - ц е й, Т. А. Смолина, П. Кноль, Тр. Всесоюз. научно-техн. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Изд. АН СССР, 1957.

\* В отличие от ртутьорганических соединений, реакция изотопного обмена сурьмяноорганических соединений, как показано нами, протекает с заметной скоростью лишь при температурах выше 160°.



Ю. М. ГЛАЗМАН, И. М. ДЫКМАН и Е. А. СТРЕЛЬЦОВА

# ОБ АНТАГОНИЗМЕ ИОНОВ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 10 VI 1957)

В нашей предыдущей работе <sup>(1)</sup> теоретически было показано, что при коагуляции лиофобных зольей смесью двух симметричных электролитов типа  $1-1+2-2$  почти во всей области их концентраций должен наблюдаться эффект синергизма. Одновременно было высказано предположение о том, что в случае других сочетаний электролитов результаты расчета могут оказаться совершенно иными; в частности, например, при добавлении к коллоидному раствору такой смеси электролитов, где побочный ион первого компонента пары (обладающего более слабым коагулирующим действием) является многовалентным, не исключена возможность даже противоположного эффекта — антагонизма.

Настоящее исследование предпринято с целью проверки правильности указанного допущения. Мы провели аналогичные предыдущему расчеты <sup>(1)</sup>, распространив их на случай коагуляции золя смесью электролитов типа  $1_2-2+2-2$  (здесь первый ион каждого из электролитов предполагается коагулирующим, а второй — заряженным одноименно с коллоидными частицами).

Пусть в единице объема раствора содержится  $n_1$  положительных ионов и  $2n_1$  отрицательных ионов первого электролита с зарядами, соответственно равными  $2ez$  и  $ez$ . Пусть, кроме того, в растворе содержится еще по  $n_2$  положительных и отрицательных ионов второго электролита, обладающих зарядами по  $2ez$  каждый. Мы примем, как и в работе <sup>(1)</sup>, что коллоидные частицы рассматриваемого золя, устойчивость которого здесь исследуется, являются достаточно большими (по сравнению с эффективными размерами ионной атмосферы) и две взаимодействующие друг с другом частицы могут быть приближенно представлены в виде бесконечных параллельных плоскостей. Обозначим расстояние между этими плоскостями через  $h$  и электростатический потенциал в произвольной точке объема раствора через  $\Psi$ . Для определения  $\Psi$  служит уравнение:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{8\pi e}{\epsilon} \left[ n_1 \exp\left(\frac{ez\Psi}{\theta}\right) - n_1 \exp\left(\frac{2ez\Psi}{\theta}\right) + 2n_2 \operatorname{sh}\left(\frac{2ez\Psi}{\theta}\right) \right], \quad (1)$$

аналогичное уравнениям (1) и (2) работы <sup>(1)</sup>. Здесь сохранены прежние обозначения:  $e$  — элементарный заряд,  $z$  — наименьшая валентность ионов в данной смеси,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная раствора и  $\theta = kT$ .

Первый интеграл уравнения (1) определяет квадрат напряженности поля. Повторяя соображения и выкладки, приведенные в работе <sup>(1)</sup>, запишем выражения для расстояния  $h$  и силы  $P$ , действующей на единицу поверхности пластин, в виде:

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon\theta}{2\pi e^2}} \int_{u_0}^{\infty} \frac{du}{[n_1(2u^3 - 2u^2u_0 - u^2u_0^{-2} + 1) + n_2(u^4 - u^2u_0^2 - u^2u_0^{-2} + 1)]^{1/2}}, \quad (2)$$

$$P = \theta [n_1(2e^{u_0} + e^{-u_0}) + 3n_2(\operatorname{ch} u_0 - 1)]. \quad (3)$$

Для удобства в выражениях (2) и (3) взамен  $\Psi$  введен безразмерный потенциал  $u = \exp(ez\Psi/\theta)$ . Принято, что на поверхности пластин (при  $x = \pm h/2$ ) потенциал положителен и равен  $u_1$ , а в плоскости симметрии ( $x = 0$ ) он равен  $u_0$ . Как и прежде (1), предполагается, что золь является сильно заряженным и, следовательно,  $u_1 \gg 1$ . Это оправдывает бесконечное значение верхнего предела интеграла (2).

Существенно, что не весь диапазон возможных концентраций  $n_1$  и  $n_2$  представляет одинаковый интерес для нашей задачи. В предыдущей работе (1) специально подчеркивалось, что в случае симметричных электролитов только в начальной части кривой  $n_{2c} = n_{2c}(n_{1c})$  имеет место некоторое превышение над прямой аддитивности. Нужно полагать, что и в рассматриваемом здесь случае несимметричных электролитов, наибольший интерес представляет та же начальная часть кривой зависимости  $n_{2c} = n_{2c}(n_{1c})$ . Поэтому для упрощения последующих расчетов целесообразно уже с начала считать  $n_1$  бесконечно малым параметром и в разложении по  $n_1$  везде сохранять только линейные относительно него выражения. В этом приближении (при  $f = n_1/n_2$ ) правая часть формулы (2) представляется разностью двух интегралов

$$h = \sqrt{\frac{\varepsilon\theta}{2\pi e^2 n_2}} \left[ I_1 - \frac{f}{2} I_2 \right], \quad (4)$$

где

$$I_1 = \int_{u_0}^{\infty} \frac{du}{(u^4 - u^2 u_0^2 - u^2 u_0^{-2} + 1)^{1/2}} = \frac{u_0}{u_0^2 + 1} K(k), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{u_0}^{\infty} \frac{2u^3 - 2u^2 u_0 - u^2 u_0^{-2} + 1}{(u^4 - u^2 u_0^2 - u^2 u_0^{-2} + 1)^{3/2}} du = \\ &= \frac{2u_0^4}{u_0^4 - 1} \left\{ \frac{1}{u_0^2 + 1} F(\varphi, k) + \frac{1}{u_0^2 - 1} [E(\varphi, k) - 1] \right\} + \\ &+ \frac{u_0}{u_0^4 - 1} \left[ \frac{u_0^4 - 2u_0^3 - 1}{2(u_0^2 + 1)} K(k) - \frac{u_0^4 - 2u_0^3 - 1}{2(u_0^2 - 1)} E(k) - \frac{2u_0}{u_0^4 - 1} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $K(k)$  и  $E(k)$  — полные эллиптические интегралы, соответственно первого и второго рода,  $F(\varphi, k)$  и  $E(\varphi, k)$  — неполные интегралы первого и второго рода. Аргумент  $\varphi$  и модуль  $k$  определяются соотношениями:

$$\varphi = \arctg \left( \frac{u_0^2 + 1}{u_0^2 - 1} \right)^{1/2}, \quad k = \frac{2u_0}{u_0^2 + 1}. \quad (7)$$

Для определения «критического» значения  $h_c$  и одновременно «критических» значений концентраций  $n_{2c}$  и  $n_{1c}$  воспользуемся уравнением Дерягина — Ландау (2)  $(h/P)(dP/dh) = -3$ , которое в нашем случае удобно записать в виде

$$h \frac{dP}{du_0} = -3P \frac{dh}{du_0}. \quad (8)$$

Подставив в уравнение (8) выражения (2), (3) и учитывая (4) — (7), получим уравнение, корень которого непосредственно определяет «критическое» значение  $u_0$ . Это уравнение имеет вид:

$$\frac{3}{2} E(k) - K(k) = f \Phi(u_0), \quad (9)$$



где  $\Phi(u_0)$  — функция от  $u_0$ , не приведенная здесь из-за ее громоздкого вида. При  $f = 0$  уравнение (9) переходит в известное уравнение Дертана — Ландау <sup>(2)</sup>:

$$\frac{3}{2} E(k) - K(k) = 0. \quad (10)$$

Корень уравнения (10)  $k_0$  равен 0,77394. Согласно формуле (7) он соответствует значению  $u_{00} = 2,1103$ .

При  $f$ , отличном от нуля, решение уравнения (9) можно искать в виде

$$u_0 = u_{00} + u_{01}. \quad (11)$$

Если подставить (11) в уравнение (9) и учесть, что  $u_{00}$  удовлетворяет уравнению (10), то (сохраняя только линейные относительно  $f$  выражения), после несложных преобразований получим для определения  $u_{01}$  уравнение вида:

$$\left[ -\frac{u_{00}^2 - 1}{2u_{00}(u_{00}^2 + 1)} K(k_0) + \frac{u_{00}^4 - 10u_{00}^2 + 1}{2u_{00}(u_{00}^4 - 1)} E(k_0) \right] u_{01} = f \Phi(u_{00}). \quad (12)$$

Отсюда оказывается  $u_{01} = 0,1379 f$ . Следовательно, полное значение корня уравнения (9) с точностью до линейных относительно  $f$  слагаемых равно:

$$u_0 = 2,1103 + 0,1379 f. \quad (13)$$

Согласно формулам (2) и (3) при  $u_0$  равном выражению (13), численные значения «критического» расстояния  $h_c$  и «критической» силы  $P_c$  равны:

$$h_c = \sqrt{\frac{\epsilon \theta}{2\pi e^2 n_2}} (0,7540 - 0,1765 f), \quad (14)$$

$$P_c = n_2 \theta (2,678 + 1,998 f). \quad (15)$$

Если теперь приравнять силу отталкивания  $P_c$  силе  $Q$  — взаимного молекулярного притяжения плоских коллоидных частиц, находящихся на расстоянии  $h_c$  друг от друга:

$$Q = \frac{\pi A}{6h_c^3}, \quad (16)$$

( $A$  — константа молекулярного притяжения), то таким же путем, как и в работах <sup>(1, 2)</sup> мы придем к уравнению вида

$$\alpha + \beta f = B \sqrt{n_{2c}}, \quad (17)$$

из которого легко найти «критическую» концентрацию  $n_{2c}$  второго электролита. Согласно формулам (14) — (16) константы, входящие в уравнение (17), имеют такие значения:

$$\alpha = 1,148; \quad \beta = 0,05053; \quad \beta = \frac{\pi^2 A e^3}{3\epsilon \theta^2} \sqrt{\frac{2\pi}{\epsilon \theta}}. \quad (18)$$

Окончательно находим

$$n_{2c} = \frac{1}{B^2} (\alpha^2 + 2\alpha\beta f); \quad n_{1c} = \frac{\alpha^2}{B^2} f. \quad (19)$$

В точке  $n_{1c} = 0$  производная  $dn_{2c}/dn_{1c}$  равна:

$$\frac{dn_{2c}}{dn_{1c}} = \frac{2\beta}{\alpha} = 0,088. \quad (20)$$

Положительный знак производной  $dn_{2c}/dn_{1c}$  означает, что при коагуляции золя смесью двух электролитов типа  $1-2 + 2-2$  должно наблюдаться явление антагонизма.

Таким образом, как показывает расчет, закономерности коагуляции лиофобных золь смесью электролитов типа  $1-1 + 2-2$  и, соответственно,  $1-2 + 2-2$  качественно противоположны друг другу: в первом случае теоретически обосновывается синергизм, во втором теория приводит к резко выраженному антагонизму.

Полученные результаты могут быть истолкованы на основе представлений Паули<sup>(3)</sup> об «эффекте разгрузки» коллоидных частиц, который, как известно, обусловлен электростатическим влиянием побочных ионов коагулирующих электролитов. Наряду с этим, данные расчета качественно подтверждаются также и некоторыми проведенными нами прямыми измерениями. Так, например, при исследовании коагуляции гидрозоля канифоли смесью электролитов  $KCl + MgSO_4$  наблюдался отчетливо выраженный синергизм и только в самой начальной части кривой (при малых концентрациях  $KCl$ ) имело место совсем незначительное превышение над прямой аддитивности. Напротив, в случае коагуляции этого же золя смесью  $K_2SO_4 + MgSO_4$  обнаруживалось явление антагонизма, выраженное в довольно сильной степени, и при всех соотношениях указанных электролитов кривая лежала выше прямой аддитивности.

Вся совокупность литературного материала, относящегося к проблеме коагуляции лиофобных золь смесью электролитов, равно как и наши данные по этому вопросу, свидетельствуют о том, что природа антагонизма в различных случаях неодинакова. Существует, по-видимому, два типа антагонизма при коагуляции лиофобных коллоидов: 1) антагонизм между коагулирующими ионами, связанный с конкуренцией за адсорбционные места на поверхности коллоидных частиц, и 2) антагонизм, обусловленный взаимным электростатическим влиянием ионов в объеме раствора и в электрическом поле коллоидных частиц.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за проявленный интерес к работе и весьма полезное обсуждение полученных результатов.

Поступило  
7 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. М. Глазман, И. М. Дыкман, ДАН, **100**, 299 (1955); Колл. журн., **18**, 13 (1956). <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **11**, 802 (1941); **15**, 663 (1945). <sup>3</sup> Wo Pauli, E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929, p. 141, 193.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ЗОТОВА и А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

**СДВИГОВАЯ ПРОЧНОСТЬ ДВУСТОРОННИХ ПЛЕНОК  
И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В РАСТВОРАХ САПОНИНА<sup>1</sup>***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 VI 1957)*

Строение, состав и свойства адсорбционных слоев в растворах сапони́на и мылообразных веществ и образованных из этих растворов двусторонних пленок, являющихся элементами ячеек пены, представляют большой интерес для коллоидной химии.

В предыдущих работах одного из авторов была развита методика исследования механических свойств пленок и поверхностных слоев в растворах мыл, были проведены и некоторые предварительные измерения прочностных свойств сапониновых пленок (<sup>1</sup>). Обычно принимают, что строение и состав адсорбционных слоев на поверхности раствора поверхностно-активного вещества и в двусторонней пленке, образованной из того же раствора, тождественны. В действительности, как было показано в (<sup>2</sup>), они могут не совпадать. Это имеет большое значение для понимания многих особенностей свойств пленок и пен, в частности концентрационной зависимости их устойчивости.

Одновременное исследование механических свойств двусторонних пленок и поверхностных слоев при различных концентрациях является новым методом изучения свойств и состава двусторонних пленок.

В данной работе была применена методика измерения сдвиговой прочности поверхностных слоев и двусторонних пленок (<sup>3</sup>). Два концентрических кольца из платиновой проволоки диаметром 0,1 см с радиусами  $R_1 = 2,738$  см и  $R_2 = 2,995$  см располагались горизонтально. Наружное кольцо укреплялось жестко на стенках чашки, которая могла заполняться раствором снизу через трубку, сообщающуюся с подъемным сосудом, содержащим раствор; внутреннее кольцо подвешивалось на упругой вольфрамовой проволоке  $d = 0,01$  см,  $l = 27,0$  см, имевшей упругую постоянную 53,6 дин·см/рад. Вся эта система заключалась под герметизирующий стеклянный колпак, опирающийся на столик, помещенный в воздушный термостат.

Метод состоит в том, что или уровень раствора сапони́на в чашке поднимается точно до середины колец, помещаемых, таким образом, в поверхностном слое раствора, или поднимается сначала выше колец и затем опускается намного ниже их, после чего между кольцами образуется двусторонняя пленка, отрывающаяся от раствора.

В обоих случаях при закручивании внутреннего кольца деформацию испытывает или поверхностный слой раствора или двусторонняя пленка в узком кольцевом зазоре между двумя платиновыми кольцами. В зависимости от величин сопротивления исследуемой системы и параметров прибора могут иметь место различные виды движения внутреннего кольца: крутильно-колебательное, аperiodическое или постепенное смещение в результате приложения постоянных или непрерывно (ступенчато) возрастающих нагрузок (углов закручивания нити). Последний тип движения дает кривые деформация — напряжение, отвечающие определенной (средней) скорости нагружения.

Метод измерения механических свойств должен быть достаточно быстрым. Для пленок, обладающих прочностью на сдвиг, наиболее пригодным является метод постепенного нагружения, позволяющий получить кривую деформации  $\varepsilon$  — напряжения сдвига  $P$ , по которой можно найти предел прочности структуры  $P_r$ , соответствующий принятым условиям деформирования (нарастание  $P$  производится периодически через каждые 15 сек. по 0,072 дин/см).

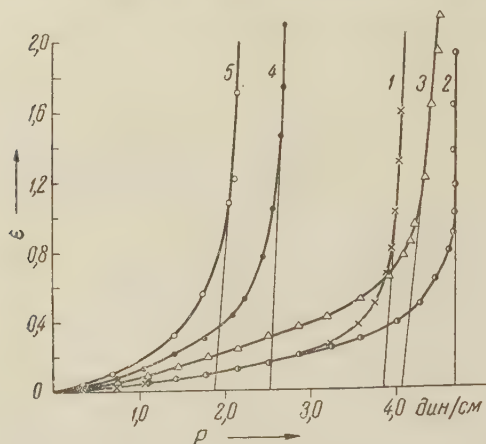


Рис. 1. Кривые зависимости  $\varepsilon$  от  $P$  для двусторонних пленок, образованных из растворов сапонины различной концентрации. 1—0,05%; 2—0,1%; 3—0,2%; 4—0,5%; 5—1%

(Кальбаум), образующего в принятых условиях измерений между кольцами сравнительно устойчивые пленки, обладающие высокими механическими свойствами.

На рис. 1 приведены кривые зависимости  $\varepsilon$  от  $P$  для двусторонних пленок, образованных из растворов с различными концентрациями  $C$ . При этом  $\varepsilon = 2\theta R_2^2 / (R_2^2 - R_1^2)$  и  $P = C_0(\varphi - \theta) / 2\pi R_1^2$ , где  $\theta$  — смещение внутреннего кольца,  $\varphi$  — угол закручивания верхнего конца нити,  $C_0$  — упругая постоянная нити.

Из кривых видно, что когда  $P$  достигает некоторого значения  $P = P_r$  (найденного экстраполяцией до оси абсцисс, но которое точнее было бы определить по максимуму кривой зависимости  $P$  от  $\varepsilon$  (4)),  $\varepsilon$  растет особенно быстро, это указывает на возникновение течения, связанного с разрушением структуры.

На рис. 2 приведены кривые зависимости  $\varepsilon$  от  $P$  для поверхностных слоев в тех же растворах сапонины. В общем они подобны кривым для пленок, но отличаются меньшей резкостью перехода к вертикальному участку, отражающему разрушение структуры и течение. Так как пленки при  $C < 0,05\%$  неустойчивы в кольцах, прочность их структуры на сдвиг определить не удалось. Для поверхностных слоев данные получены для растворов до  $C = 0,001\%$ .

На рис. 3 приведены кривые зависимости  $P_r$  от  $C$  для двусторонних пленок и для поверхностных слоев растворов, в обоих случаях для свежих растворов и для растворов, старевших в течение 3 суток.

Мы исследовали различные сапонины, которые, как оказалось, обладают весьма различной способностью к образованию пленок и пены, а также и различными механическими свойствами. При этом были изучены как импортные сапонины, выпускаемые фирмами чистых химических реактивов, так и отечественного изготовления из различных растений. Здесь рассматриваются данные для одного из импортных сапонинов

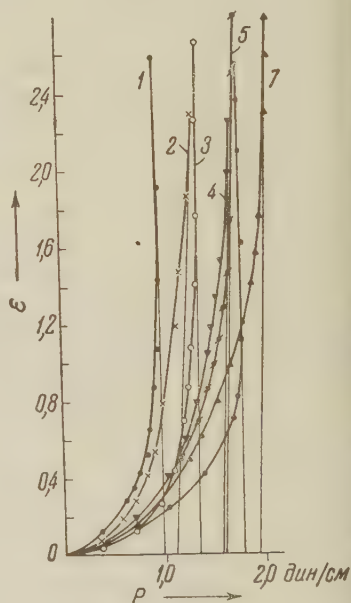


Рис. 2. Кривые зависимости  $\varepsilon$  от  $P$  для поверхностных слоев в растворах сапонины. 1—0,005%; 2—0,01%; 3—0,05%; 4—0,1%; 5—0,2%; 6—0,5%; 7—1%



Из рис. 1—3 следует, что в то время как  $P_r$  поверхностных слоев в свежих растворах, измерявшихся через короткое время после их образования, в соответствии с прежними данными ряда авторов<sup>(5)</sup> непрерывно растет с ростом концентрации,  $P_r$  двусторонних пленок, образованных из тех же растворов, проходит через резкий максимум в области сравнительно малых концентраций раствора ( $C = 0,1\%$ ). Для пленок, образованных из постаревших растворов, эта закономерность в основном сохраняется, но прочность структуры повышена. В поверхностных же слоях, образующихся из постаревших растворов, появляется еще отчетливый максимум в интервале малых концентраций (при  $C = 0,005\%$ ).

Различия в значениях  $P_r$  пленок и поверхностных слоев растворов показывают, что при малых  $C$ , где  $P_r$  пленки в 3—4 раза больше, чем  $P_r$  поверхности (тогда как число адсорбционных слоев в пленке только в 2 раза больше, чем в поверхности), в пленку переходят преимущественно компоненты, придающие ей большую сдвиговую прочность. Избирательность перехода некоторых компонентов в пленку подтверждается и формой кривых  $P_r$  (рис. 3). В пленках при малых  $C$  кривые  $P_r$  круче переходят в область течения, связанного с разрушением структуры (рис. 2).

Снижение  $P_r$  пленок до  $P_r$  поверхности при повышении  $C$  указывает на то, что прочность адсорбционного слоя в пленке достигает только половины прочности поверхности, т. е. теперь в пленку преимущественно переходят менее «прочные» компоненты. Это указывает на то, что в концентрированных растворах «прочные» более активные компоненты сильнее связаны менее прочными компонентами. Возможно, что последние более гидрофильны и солюбилизируют менее гидрофильные более активные компоненты. При малой концентрации раствора возможна диссоциация таких компонентов, и более активные компоненты, находясь в изолированном состоянии, легче избирательно переходят в пленку. При старении раствора сапона, сопровождающемся гидролитическим расщеплением, по-видимому, накапливаются более активные компоненты, в результате чего устойчивость пленок повышается, сдвиговая прочность пленок увеличивается. Этот процесс подтверждается большей хрупкостью поверхностных слоев, образованных из постаревших растворов, в особенности после дополнительного старения самих слоев в течение 20 мин. (рис. 4). При этом старение самих слоев имеет большее значение при малых  $C$  раствора, где возможно накопление наиболее активных и «прочных» компонентов. Часто считают, что в растворах сапона мицеллы отсутствуют. Действительно, мицелл, подобных образующимся в мыльных растворах, здесь, вероятно, не имеется. Однако явления салюбилизации этим не исключаются. Несомненно, что сапонины, даже тщательно очищенные, а тем более обычные продажные, содержат компоненты с различной поверхностной активностью, отличающиеся также и структурой молекул, поэтому явления салюбилизации или диссоциации комплексов в растворах сапона надо считать вполне возможными.

В приведенных выше опытах роль средней части двусторонней пленки, по-видимому, не является значительной в сумме ее механических свойств. В то же время наблюдаются случаи, когда механические свойства и структура

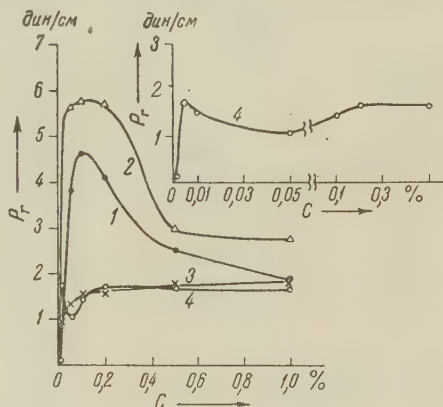


Рис. 3. Кривые зависимости  $P_r$  от  $C$  для двусторонних пленок (1 и 2) и поверхностных слоев (3 и 4). 1 и 3 — из свежеприготовленных растворов; 2 и 4 — из растворов, старевших 3 суток

средней части пленки играют большую роль по сравнению с адсорбционными слоями пленки. Так, если из постаревших растворов сапонинов цикламена и гладиолуса последовательно образовывать несколько двусторонних пленок, то их вязкость будет непрерывно снижаться. Например, для раствора цикламена  $C = 0,5\%$  при переходе от пленки № 1 к пленке № 12 вязкость снижается с 1,3 до 0,016 пов. пуаз. При отдыхе раствора вязкость пленок снова увеличивается, стремясь к первоначальному значению. Эти явления можно объяснить переходом структуры, образующейся в объеме раствора, в среднюю часть пленки. Такая структура может тиксотропно разрушаться в объеме раствора в процессе неизбежного перемешивания раствора при последовательном образовании пленок и восстанавливаться при отдыхе раствора, влияя тем самым на структуру и на механические свойства пленки.

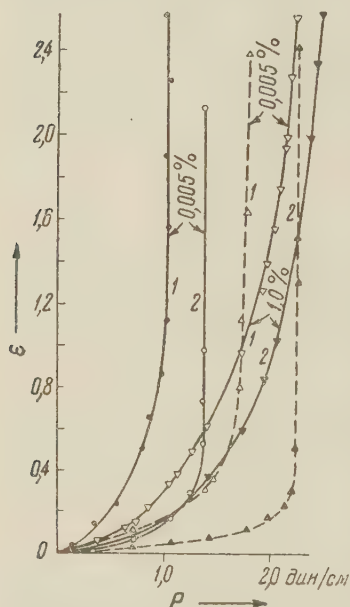


Рис. 4. Кривые зависимости  $\varepsilon$  от  $R$  для поверхностных слоев растворов сапонинов различной концентрации. 1 — в поверхностном слое через 2–3 мин. после его образования; 2 — в том же слое через 20 мин. его старения после конца предыдущего измерения. Сплошные линии — свежеприготовленные растворы, пунктирные линии — раствор, старевший 3 суток

Интересно, что вместе с понижением вязкости последовательно образуемых пленок снижается и их устойчивость (с 18 до 2 мин.). Таким образом, в этом случае наблюдается параллелизм между механическими свойствами пленок и их устойчивостью в кольцах. Однако нельзя утверждать, что такой параллелизм имеется во всех случаях и что механические свойства полностью определяют устойчивость пленок и пен.

Следует иметь в виду, что адсорбционные слои в пленках и на поверхности раствора во всех перечисленных случаях являются неравновесными.

Рассмотренные здесь различия в свойствах и составе адсорбционных слоев в двусторонних пленках и в поверхностных слоях позволяют выяснить многие особенности устойчивости пен и результатов исследований механических свойств адсорбционных слоев, полученных разными авторами.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
1 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Трапезников, Сборн. Вязкость жидкостей и колл. раств., 1, 1944, 67, 87.
- <sup>2</sup> А. А. Трапезников, Колл. журн., 19, 252 (1957).
- <sup>3</sup> А. А. Трапезников, Колл. журн., 12, 67 (1950).
- <sup>4</sup> А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, 81, 1101 (1951).
- <sup>5</sup> П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, ЖФХ, 12, 573 (1938).
- <sup>6</sup> Н. М. Лубман, ЖФХ, 1, 730 (1930).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН и А. Т. КАВЕРОВ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГОМОГЕННОЙ ГРАФИТАЦИИ  
УГЛЕРОДА**

(Представлено академиком А. А. Скочинским 13 VII 1957)

Процесс гомогенной графитации углерода ( $2000\text{--}2800^\circ$ ) характеризуется непрерывным совершенствованием трехмерной упорядоченности в кристаллической решетке графита путем азимутальной ориентации параллельных базисных сеток в пакетах, подготовленных еще в «предкристаллизационной» стадии ( $1,2$ ). По рентгенографическим данным в процессе гомогенной графитации не наблюдается сосуществования аморфной и кристаллической фаз и поэтому его следует отнести к ориентационным процессам, подобным процессам образования ориентированных полимеров, не сопряженным с превращениями фаз ( $3$ ). В настоящей работе приводятся результаты рентгенографического исследования кинетики и механизма графитации крекингового и пиролизного нефтяных коксов в изотермических условиях при температурах  $2000, 2150, 2300, 2420$  и  $2800^\circ$ . Графитация производилась в печи с графитовым нагревателем в атмосфере азота и аргона. Максимальные отклонения температуры от заданной составляли  $\pm 25^\circ$ . В зависимости от времени изотермической выдержки в печи на рентгенограммах (рис. 1) возникают полосы ( $hkl$ ), интенсивность и резкость которых монотонно возрастают. Уменьшается также полуширина полос ( $hkl$ ) и ( $00l$ ). Эти изменения рентгенограмм отражают процесс азимутальной ориентации в пакетах параллельных базисных сеток углерода с возникновением и дальнейшим совершенствованием трехмерной упорядоченности углерода.

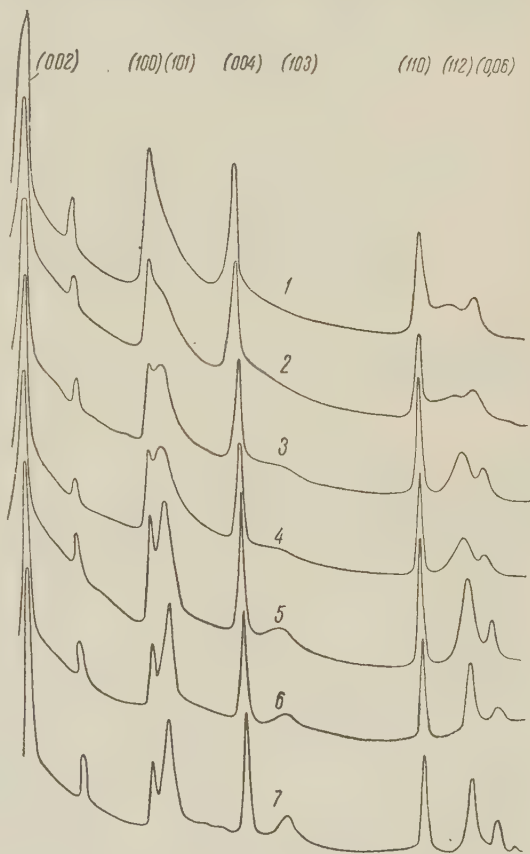


Рис. 1. Микрофотограммы крекингового кокса, прокаленного при разных температурах и выдержках. 1 —  $2000^\circ$  13 час.; 2 — 6 — изотерма  $2300^\circ$  с выдержками: 2 —  $1/2$  часа, 3 — 1 час, 4 —  $1 1/2$  часа, 5 — 3 часа, 6 — 4 часа, 7 —  $2800^\circ$   $1/2$  часа

Кроме того, наблюдается закономерное уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  (рис. 2), которое также связано с азимутальной ориентацией углеродных слоев в более плотную упаковку. Характер изменения рентгенограмм указывает на прямую связь между  $d_{002}$  и трехмерной упорядоченностью углерода, что дает основание для введения меры упорядоченности  $\gamma$ .

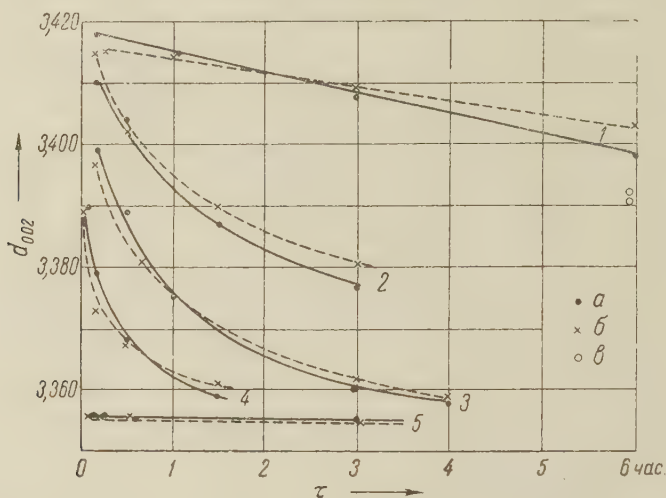


Рис. 2. Уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  в зависимости от времени выдержки при разных температурах. Точность определения  $d_{002}$  равна  $\pm 0,002$  Å. 1—2000°, 2—2150°, 3—2300°, 4—2420°, 5—2800°. а — крекинговый кокс, б — пиролизный кокс, в — точки, соответствующие выдержке в течение 13 час. при 2000°

уменьшению межплоскостного расстояния  $\Delta d$ , которую можно определить отношением

$$\gamma = \frac{\Delta d}{\Delta_0} = \frac{3,425 - d_{002}}{0,069}, \quad (1)$$

где  $\Delta_0$  — полный интервал изменений  $d_{002}$  при переходе от неграфитированного углерода с значением  $d_{\text{неграф}} = 3,425$  Å к наименьшей величине  $d_{\text{мин}} = 3,356$  Å предельно графитированного углерода.

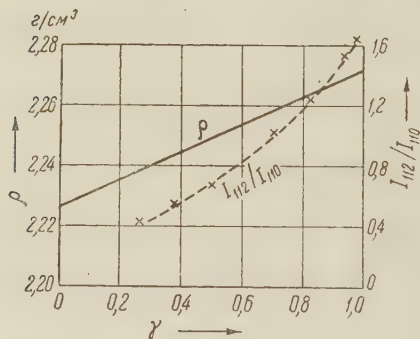


Рис. 3. Зависимость рентгенографической плотности и отношения интегральных интенсивностей  $I_{112}/I_{110}$  от степени упорядоченности

Введенная нами величина  $\gamma$  имеет статистический смысл, определяя вероятность одновременной укладки соседних монослоев углерода по обеим сторонам к данному с образованием слоя элементарных ячеек, и связана с ранее введенной (4,1) вероятностью  $u$  ориентированного расположения двух соседних монослоев углерода.

Из объема  $\omega$  и массы  $M$  элементарной ячейки была определена рентгенографическая плотность в зависимости от  $d_{002}$

$$\rho = \frac{M}{\omega} = \frac{7,627}{d_{002}}, \quad (2)$$

где  $d_{002}$  в Å и  $\rho$  в г/см³. Исключением  $d_{002}$  из (1) и (2) получается зависимость рентгенографической плотности от степени упорядоченности  $\gamma$  (рис. 3). График зависимости отношения интегральных интенсивностей



$I_{112}/I_{110}$  от  $\gamma$  (рис. 3) для образцов, полученных при разных температурах и выдержках, удобен для практического определения степени графитации (2). Изменение степени трехмерной упорядоченности углерода в зависимости от времени изотермической выдержки при введении поправки

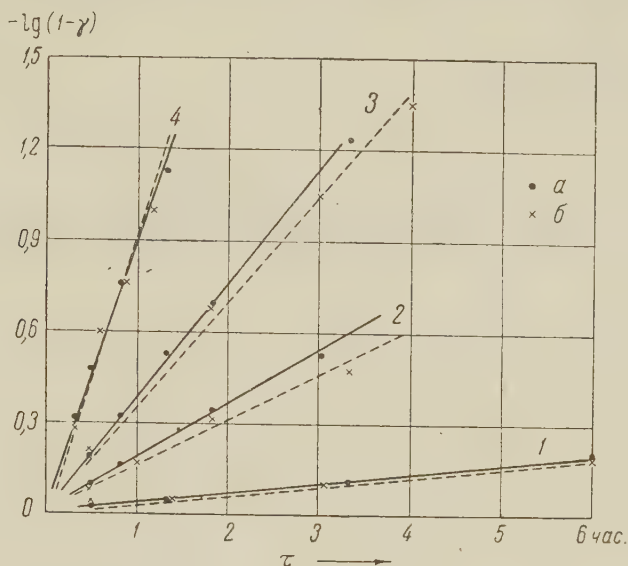


Рис. 4. Зависимость константы скорости  $K$  изотермической графитации от температуры. 1—2000°, 2—2150°, 3—2300°, 4—2420°. а — крекинговый кокс, б — пиролизный кокс.

на неизотермичность в начальные моменты нагревания хорошо описывается мономолекулярным кинетическим уравнением

$$\gamma = 1 - e^{-K\tau}, \quad (3)$$

что находит прямое подтверждение на графике зависимости  $\lg(1-\gamma)$  от  $\tau$  (рис. 4). В табл. 1 приводятся константы скорости  $K$  изотермической графитации при разных температурах.

Средняя экспериментальная величина энергии активации оказалась близкой для обоих коксов и имеет значение  $A = 92 \pm 5$  ккал/г-ат.

Сравнительно высокое значение энергии активации указывает на то, что кинетика графитации определяется химическим процессом. Экспериментальная энергия активации оказывается значительно меньшей энергии разрыва связей между атомами в базисной сетке углерода ( $\sim 170$  ккал/г-ат). Это служит независимым подтверждением ориентационного механизма гомогенной графитации. Механизм рекристаллизации, связанный с перестройкой углеродных сеток, можно предполагать при более высоких температурах графитации, для так называемых неграфитирующихся углеродистых материалов. Высокий энергетический барьер ориентационного процесса следует отнести за счет разрыва кратных связей между атомами углерода боковых радикалов, осуществляющих связь между базисными углеродными сетками соседних «кристаллитов». Атомы углерода, входящие в состав боковых радикалов, вероятно отличаются от углерода базисных сеток по своему валентному состоянию. Можно предположить, что они находятся в

Табл. 1

| Т °К | $K \cdot 10^4$ (сек <sup>-1</sup> ) |                      |
|------|-------------------------------------|----------------------|
|      | крекинг-<br>вый кокс                | пиролиз-<br>ный кокс |
| 2273 | 0,083                               | 0,080                |
| 2423 | 0,441                               | 0,417                |
| 2573 | 1,042                               | 1,031                |
| 2693 | 2,246                               | 2,460                |

из трех возможных состояний  $s$ - $p$  гибридизации электронных орбит с двумя  $\sigma$ -связями под углом  $180^\circ$  и двумя  $\pi$ -связями перпендикулярными к углеродной цепи. Следует указать, что наличие прочных боковых связей между слоями углерода соседних «кристаллитов» определяет высокополимерную природу графитированных углеродистых материалов и связанные с этим особенности их свойств.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
12 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. E. Franklin, Acta Cryst., 4, 3, 253 (1951); Proc. Roy. Soc., 1097, 209 (1951).  
<sup>2</sup> В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 132 (1951); № 10, 1401 (1953).  
<sup>3</sup> В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. хим., 24, 7, 785 (1955). <sup>4</sup> I. M. Fring, Acta Cryst., 2, 371 (1949).

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Е. СЕГАЛОВА, Е. С. СОЛОВЬЕВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ СУСПЕНЗИЙ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА И КИНЕТИКИ ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ

Пересыщения, возникающие в суспензиях минеральных вяжущих веществ имеют решающее значение для процессов кристаллизационного структурообразования (твердения), так как величина и длительность существования пересыщения в основном определяют условия, необходимые для возникновения кристаллизационных контактов, как было показано в предыдущих работах нашей лаборатории (1-3).

В литературе приводятся измерения величин пересыщения в суспензиях отдельных индивидуальных вяжущих веществ, однако только для полуводного гипса твердо установлено максимальное устойчивое пересыщение, т. е. определенная величина, которую условно рассматривают как «растворимость» полуводного гипса (4). Для индивидуальных минералов глиноземистого и портланд-цементного клинкера имеются данные, указывающие на образование в их суспензиях пересыщенных растворов (5), но систематические исследования величины пересыщений и кинетики их изменения отсутствуют.

Целью данной работы и являлось такое исследование, проведенное на суспензиях трехкальцевого алюмината ( $C_3A$ ), процессы структурообразования в которых были нами подробно исследованы (3). Измерение кинетики пересыщения в суспензиях  $C_3A$  проводилось кондуктометрическим методом при оптимальной скорости перемешивания (400 об/мин) (2, 6). Для предохранения суспензий от карбонизации все измерения проводились в атмосфере азота.

На рис. 1 представлено изменение удельной электропроводности в суспензиях  $C_3A$  различных концентраций при 20°. Прежде всего необходимо отметить, что во всех достаточно концентрированных суспензиях устанавливается постоянный уровень электропроводности, соответствующий максимальному пересыщению — величине, которую можно условно рассматривать как своеобразную «растворимость» исходного соединения, т. е. безводного вяжущего.

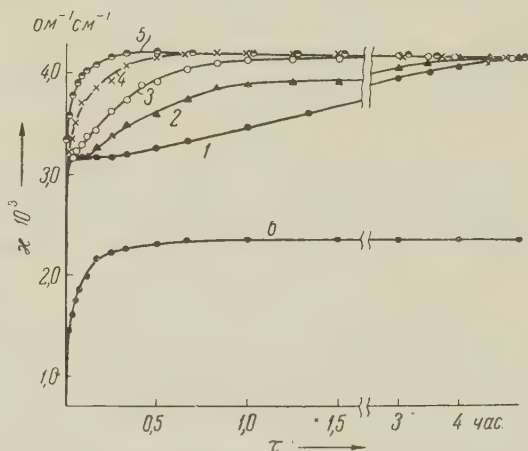


Рис. 1. Кинетика удельной электропроводности в суспензиях, содержащих в 150 мл воды. 1—1,0 г  $C_3A$ ; 2—1,5 г  $C_3A$ ; 3—2,0 г  $C_3A$ ; 4—4,0 г  $C_3A$ ; 5—6,0 г  $C_3A$ ; 6—4,0 г гидрата  $C_3A$

В отличие от суспензий полуводного гипса, в которых максимальный уровень электропроводности достигался практически мгновенно (20—30 сек.), в суспензиях  $C_3A$  постоянный уровень пересыщения достигается сравнительно медленно, и скорость этого достижения сильно возрастает с увеличением концентрации суспензии. При небольших концентрациях суспензии на кривой кинетики электропроводности легко выделяются два участка. Сначала электропроводность возрастает очень быстро, но при  $\kappa = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  наблюдается перелом со слабо наклонным участком, тем более разлитым, чем меньше содержание дисперсной твердой фазы в суспензии. После этого перелома электропроводность нарастает значительно медленнее, чем вначале. Момент перелома кривой соответствует появлению в суспензии новообразований мельчайших кристалликов гидроалюмината, что легко обнаруживается по сильному помутнению разбавленной суспензии.

Описанную кинетику можно объяснить следующим образом. При соприкосновении с водой  $C_3A$  начинает быстро растворяться, но, в

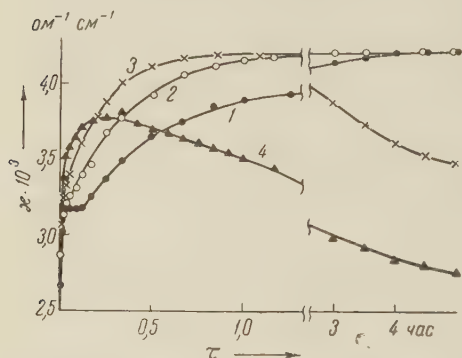


Рис. 2. Кинетика удельной электропроводности в суспензии, содержащей 1,5 г  $C_3A$  в 150 мл воды в присутствии добавок гидроалюмината в количестве: 1—0 г; 2—0,5 г; 3—2 г; 4—6 г

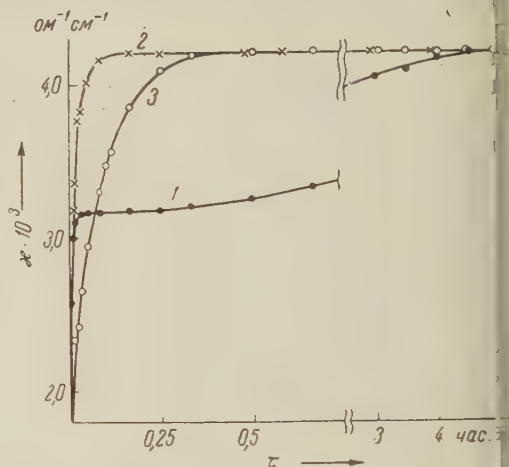


Рис. 3. Кинетика удельной электропроводности в суспензии, содержащей 1 г  $C_3A$  в 150 мл воды или растворов ссб. 1—вода; 2—0,05%-й раствор ссб; 3—0,5%-й раствор ссб

отличие от суспензий полуводного гипса, при пересыщениях, еще далеких от максимального, в суспензии начинают появляться зародыши новой фазы — микрокристаллики гидроалюмината. Эти микрокристаллики оседают на поверхности исходных частиц  $C_3A$ , покрывают их как бы защитной пленкой и замедляют дальнейшее растворение. Замедление роста электропроводности связано как с этим замедлением растворения, так и с тем, что часть вещества, переходящего в раствор, выделяется в виде гидроалюмината, не увеличивая пересыщение раствора.

Предположение об образовании на поверхности частиц  $C_3A$  бронирующих защитных оболочек из новообразований целесообразно проверить следующим образом:

1) Введение в суспензию  $C_3A$  кристалликов готового заранее полученного гидроалюмината должно создать такие условия, при которых вероятность образования новых зародышей гидроалюмината будет сильно снижена, так как вещество, перешедшее в раствор, будет выкристаллизовываться на уже имеющихся в суспензии кристалликах гидроалюмината.

2) Введение малых добавок поверхностно-активных веществ, которые адсорбируются на исходных частицах  $C_3A$ , должно, с одной стороны, замедлить растворение, а с другой — предотвратить оседание микрокристалликов гидроалюмината на поверхности частиц, уже покрытых адсорбционным слоем добавки.



На рис. 2 представлена кинетика электропроводности в суспензиях  $C_3A$  в присутствии различных добавок готового гидроалюмината, а на рис. 3 — та же кинетика в присутствии малых добавок сульфитно-спиртовой барды (ссб).

Как видно из рис. 2, добавки гидроалюмината сильно ускоряют процесс повышения концентрации в растворе.

Так как скорость растворения  $C_3A$  в присутствии гидроалюмината увеличиться не может, а нарастание электропроводности должно было бы замедлиться вследствие увеличения скорости выкристаллизовывания гидроалюмината на уже готовых центрах, то ускорение насыщения раствора можно объяснить лишь тем, что в присутствии гидроалюмината не образуется покрытия из его кристалликов, блокирующего поверхность исходных частиц  $C_3A$ , и, таким образом, не происходит замедления его растворения.

Чем больше добавка гидроалюмината, тем меньше вероятность образования микрокристалликов гидроалюмината на поверхности исходных частиц  $C_3A$  и тем больше скорость его растворения. С ростом добавки возрастает и скорость выкристаллизовывания, так что при большой добавке гидроалюмината уже не достигается верхний уровень пересыщения (рис. 2, 4).

На рис. 3 видно, что малые добавки ссб, которые полностью адсорбируются исходными частицами  $C_3A$  <sup>(3)</sup>, не изменяют максимального уровня электропроводности, но существенно влияют на кинетику процесса: начальная скорость растворения  $C_3A$  до появления зародышей новой фазы в присутствии 0,5% ссб заметно понижается. Однако в присутствии добавки ссб, как и в присутствии добавок гидроалюмината, не наблюдается излома на кривой нарастания электропроводности, и максимальное значение электропроводности достигается в присутствии добавки значительно быстрее, чем без нее.

При больших добавках ссб еще заметней становится ее замедляющее влияние на начальную скорость растворения  $C_3A$ , но при этом, вследствие присутствия ссб в жидкой фазе суспензии, изменяются значения электропроводности, и данные измерений становятся несопоставимы с предыдущими.

Эти результаты можно объяснить лишь тем, что, хотя адсорбция ссб на поверхности частиц  $C_3A$  и приводит к некоторому замедлению его растворения, однако преобладающим оказывается предотвращение образования бронирующих оболочек гидроалюмината на поверхности исходных частиц. В результате этого скорость насыщения раствора в присутствии малых добавок ссб сильно ускоряется.

Для определения величины максимального устойчивого пересыщения, возникающего в суспензиях  $C_3A$ , необходимо было отделить жидкую фазу суспензии и определить содержание в ней  $CaO$  и  $Al_2O_3$ .

Попытка отфильтровать или отцентрифугировать суспензию  $C_3A$  после того, как в ней достигалось максимальное пересыщение, не дала положительных результатов. Возникающие кристаллики гидроалюмината так малы, что практически не оседали в обычной центрифуге, а при фильтровании забивали поры фильтра; жидкость отфильтровывалась так медленно, что всякое пересыщение в ней успевало понизиться до нуля.

Как известно <sup>(3)</sup>, в присутствии малых добавок ссб образуются более крупные кристаллики гидроалюмината, а величина максимального пересыщения при этом не изменяется. Поэтому определение величины максимального пересыщения проводилось в суспензиях, содержащих очень малые добавки ссб (0,01—0,05% ссб в растворе).

Таким способом впервые удалось установить величины максимального устойчивого пересыщения в суспензиях  $C_3A$ . При 20° она оказалась равной 1,428 г  $C_3A$  на 1 л раствора, что соответствует концентрации  $CaO$  0,888 г/л и  $Al_2O_3$  0,540 г/л,  $CaO : Al_2O_3 = 2,99$ . Определение  $CaO$  и  $Al_2O_3$  прово-

дилось весовым методом. Приведенные данные представляют собой средние из 7 определений. Растворимость гидроалюмината, определенная этим же методом, как в чистой воде, так и в слабых растворах ссб, оказалась равной 0,412 г/л CaO и 0,260 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что хорошо согласуется с литературными данными (7).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, № 5 (1956). <sup>2</sup> Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 114, № 3 (1957)\*. <sup>3</sup> Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 113, № 1 (1957). <sup>4</sup> П. П. Будников, Гипс, его исследование и его применение, 1943; П. Ф. Коновалов, Е. И. Морозов, Цемент, № 5 (1956), Я. Л. Забежинский, В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, ДАН, 108, № 1 (1956); В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг, ДАН, 109, № 5 (1956). <sup>5</sup> R. H. Voque, The Chemistry of Portlandcement, N. Y., 1947; J. Вгсаг d, Chemie et industrie, 59, № 5 (1948); А. М. Кузнецов, А. И. Соснин, Изв. Естественно-научн инст. при Пермск. гос. унив. им. А. М. Горького, 13, в. 6 (1952). <sup>6</sup> Б. Я. Ямпольский, Е. С. Соловьева, Тр. 3-й всесоюзн. конфер. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956. <sup>7</sup> В. М. Москвин, Т. В. Рубецкая, Исследования ВНИИ по строительству, Бетоны и вяжущие, М., 1955; Т. В. Рубецкая Там же; R. Nаскеп, Zement, 34, 565 (1936); 35, 583 (1936).

#### \* ПОПРАВКА

В статье Е. Е. Сегаловой, В. Н. Измайловой и П. А. Ребиндера «Исследование кинетики пересыщения в связи с развитием кристаллизованных структур при твердении гипса», помещенной в ДАН, т. 114, № 3, 1957 г., подпись к рис. 3 следует читать:

Кинетика структурообразования в суспензии, содержащей 30% полуводного гипса и различные количества песка и двуводного гипса, В/Т = 0,5:

| Кривые            | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Песок, %          | 70 | 68 | 65 | 60 | 50 | 20 | 0  |
| Двуводный гипс, % | 0  | 2  | 5  | 10 | 20 | 50 | 70 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и А. Б. ФАСМАН

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ОТ КОЛИЧЕСТВА  
СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Скорость гидрирования в жидкой фазе, как показано рядом исследований<sup>(1-4)</sup>, пропорциональна количеству катализатора в присутствии малых его навесок и стремится к предельному значению в присутствии больших. Найденные некоторыми авторами<sup>(5,6)</sup> более сложные закономерности связаны, по их мнению, с весьма малой интенсивностью перемешивания реакционной смеси.

Целью настоящего исследования являлось изучение вопроса в модельных условиях с применением потенциометрического метода, позволяющего судить о процессах, происходящих на поверхности катализатора. В качестве объектов исследования были выбраны углеводороды гексин-1 и транс-пиперилен. Методика проведения эксперимента описана в работе<sup>(7)</sup>.

Гексин-1 гидрировался в абсолютном этаноле и *n*-гептане, причем неполярные свойства последнего обеспечивали протекание процесса в идеальных условиях.

Как видно из рис. 1, в спиртовой среде протяженность линейной части кривой, выражающей зависимость скорости гидрирования от количества Ni, растет с увеличением интенсивности перемешивания. Порядок кинетических кривых в этой серии опытов близок к нулевому. Падение потенциала катализатора от обратимого водородного изменяется от 50 мВ (3,384 г Ni) до 360 мВ (0,034 г Ni).

Несколько иные закономерности наблюдались в *n*-гептане. В области малых количеств катализатора скорость гидрирования пропорциональна количеству Ni в степени выше первой. Удельная активность катализатора проходит через максимум, смещающийся при увеличении интенсивности перемешивания в сторону больших навесок Ni. Необходимо отметить, что скорость гидрирования в *n*-гептане на малых количествах Ni ниже, чем в спирте, а на больших количествах значительно выше.

При гидрировании транс-пиперилена в спиртовой среде поглощается лишь 70% теоретически необходимого количества водорода, что связано, по всей вероятности, с одновременным протеканием побочных процессов. Порядок кинетических кривых близок к первому; потенциал катализатора из-

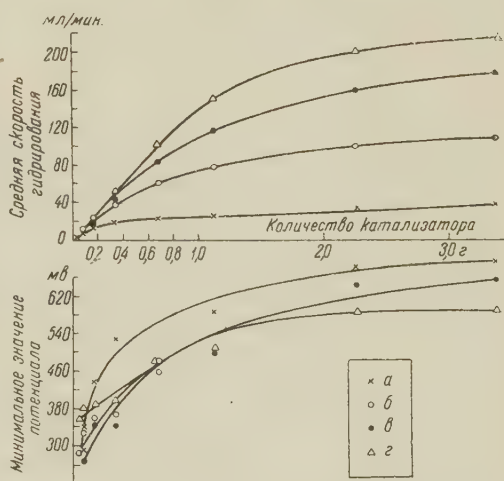


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования гексина-1 и минимального значения потенциала катализатора в ходе реакции от количества скелетного никелевого катализатора. Количество гексина-1 0,5728 г; температура 20°; растворитель — абсолютный спирт. а — 250 б — 450, в — 650, г — 850 кач/мин.



меняется в том же диапазоне, как и в случае гексина-1; удельная активность катализатора проходит через максимум.

В следующей серии опытов изучалось гидрирование гексина-1 в спирте при неизменном соотношении между количествами непредельного соединения и катализатора (0,38 г гексина-1 на 1 г Ni). Опыты проводились при 250, 450, 650 и 850 качаниях утки в минуту и температурах 2, 20 и 40°. Количество катализатора изменялось от 0,084 до 3,384 г.

Удельная каталитическая активность при слабом перемешивании с увеличением количества катализатора уменьшается, а при сильном перемешивании проходит через максимум. Следует подчеркнуть, что максимум удельной активности наблюдается (см. табл. 1) при вполне определенных значениях потенциала катализатора, т. е. при определенной степени заполнения активной поверхности реагирующими молекулами.

Таблица 1

| Интенсивность перемешивания, кач/мин | Температура, °C | Навеска Ni, на которой удельная активность максимальна, г | Средний абсолютный потенциал катализатора, мв | Удельная активность, мл/мин·г |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| 450                                  | 2               | 0,338                                                     | 610                                           | 71                            |
| 650                                  | 2               | 0,338                                                     | 620                                           | 93                            |
| 850                                  | 2               | 0,676                                                     | 690                                           | 113                           |
| 850                                  | 20              | 0,676                                                     | 675                                           | 137                           |
| 850                                  | 40              | 0,338                                                     | 685                                           | 252                           |

С увеличением интенсивности перемешивания концентрация непредельного соединения на поверхности катализатора падает. При варьировании температуры заполнения поверхности непредельным соединением не изменяется, но максимум удельной активности сдвигается в сторону меньших навесок Ni.

Кажущаяся энергия активации является функцией абсолютной величины соотношения между навеской вещества и количеством катализатора, изменяясь от 1,5 ккал/моль (3,384 г Ni) до 8 ккал/моль (0,084 г Ni).

С целью выяснения промежуточных стадий гидрогенизации гексина-1 ряд опытов прерывался по поглощению определенного объема водорода, и содержащее утки анализировалось на тройную связь по методу Барнеса и Молинини<sup>(8)</sup> и на общее содержание непредельных связей посредством дегидрирования части катализатора на платине Адамса. Один из полученных при этом графиков изображен на рис. 2.

Гексин-1 практически мгновенно извлекает из катализатора часть сорбированного водорода (54 мл из 1 г Ni). В дальнейшем протекает последовательно-параллельный процесс одновременного гидрирования алкина, алкена и насыщения катализатора водородом из газовой фазы. На малых количествах катализатора вначале идет селективное гидрирование гексина-1 до гексена-1. Образование предельного продукта начинается при достижении максимальной в условиях опыта концентрации олефина и сопровождается резким переломом на кинетической и потенциальной кривых. Концентрация n-гексана во всех случаях возрастает по уравнению первого порядка.

Как известно из работ Еловича, Жабровой и Гольданского<sup>(9-11)</sup>, влияние количества катализатора на скорость реакции определяется лимитирующей стадией процесса. С увеличением количества катализатора возрастает интенсивность потребления компонентов реакции и наблюдается переход из кинетической области в диффузионную или даже в область «растворения».

Следует, однако, учитывать, что кинетика гидрирования на скелетном никелевом катализаторе определяется тремя взаимосвязанными процессами: гидрированием вещества за счет водорода из газовой фазы, обезводороживанием катализатора и последующим его насыщением<sup>(12,13)</sup>. Характер влияния каждого из этих процессов на интегральную скорость реакции зависит от величины навески катализатора. Как показано в работе<sup>(14)</sup>, извлечение 70% водорода из скелетного никелевого катализатора уменьшает его поверхность лишь на 10—12%, тогда как дальнейшее обезводороживание приводит к резкому сокращению активной поверхности катализатора. Указанные особенности гидрогенизации на скелетном никеле являются причиной отмеченной выше зависимости между величиной энергии активации и коли-



веществом катализатора. Энергия активации относится в данном случае к сумме процессов гидрирования, обезводороживания и насыщения, причем на малых навесках Ni она приближается к значению, характерному для соединений с тройной связью<sup>(12)</sup>.

Вещества с тройными и сопряженными связями прочно адсорбируются на металлических контактах и активируются при гидрировании на тех же центрах, что и водород. Поэтому на малых количествах катализатора скорость реакции лимитируется активацией водорода, а на больших — транспортом реагирующих молекул, преимущественно молекул водорода, к поверхности катализатора. Переход от одного предельного механизма к другому происходит при изменении соотношения между количествами катализатора и гидрируемого соединения, а также при изменении интенсивности перемешивания, температуры, объема и формы реакционного сосуда и т. д. Таким образом, измерение потенциала катализатора, позволяющее установить влияние различных факторов на механизм реакции гидрирования, может быть успешно использовано при отыскании оптимальных соотношений между количествами катализатора и реагирующего вещества.

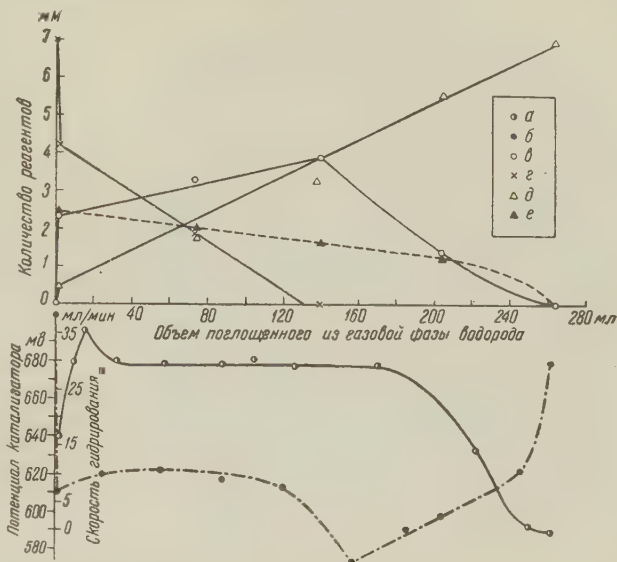


Рис. 2. Гидрирование гексена-1 на скелетном никелевом катализаторе. Количество катализатора 1,128 г; гексена-1 0,5728 г; температура 20°; интенсивность перемешивания 250 кач/мин; растворитель — абсолютный спирт. а — кинетическая кривая, б — потенциальная кривая, в — количество гексена-1 в катализаторе, г — количество гексена-1 в катализаторе, д — количество n-гексана в катализаторе, е — количество водорода, извлеченного из катализатора

Поступило  
27 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. S. Davis, G. Thompson, G. S. Grandall, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2340 (1932). <sup>2</sup> С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, М.—Л., 1948, стр. 153. <sup>3</sup> G. W. Watt, M. T. Walling, J. Phys. Chem., **50**, 7 (1955). <sup>4</sup> Д. В. Сокольский, А. Б. Фасман, Вестн. АН КазССР, № 9, 70 (1955). <sup>5</sup> Z. Czuroš, Res., **4**, 52 (1951). <sup>6</sup> T. Erdey-Grus, J. Szabo, Acta Chim. Acad. Sci Hung., **1**, 46 (1951). <sup>7</sup> Д. В. Сокольский В. А. Друзь, ЖФХ, **26**, 364 (1952). <sup>8</sup> L. Barnes, L. J. Molinini, Anal. Chem., **27**, 1025 (1950). <sup>9</sup> С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, ЖФХ, **19**, 239 (1945). <sup>10</sup> В. И. Гольданский, С. Ю. Елович, ЖФХ, **20**, 1085 (1946). <sup>11</sup> В. И. Гольданский, Тр. Всесоюз. совещ. по катализу, Изд. АН УССР, 1950. <sup>12</sup> Д. В. Сокольский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 588. <sup>13</sup> Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 557. <sup>14</sup> H. A. Smith, A. J. Chadwell, S. S. Kirsliis, J. Phys. Chem., **59**, 820 (1955).

М. А. ТИМОНОВА

## СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ МАГНИЕВОГО СПЛАВА И ЕГО СКЛОННОСТЬЮ К КОРРОЗИИ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 6 VI 1957)

Среди известных магниевых сплавов большой склонностью к коррозии под напряжением обладают высокопрочные сплавы системы  $Mg-Al-Zn-Mn$ . До настоящего времени механизм процесса коррозионного растрескивания высокопрочных магниевых сплавов не был разработан и поэтому многочисленные поиски радикальных методов обработки указанных сплавов, предотвращающих коррозионное растрескивание, не увенчались успехом<sup>(1-4)</sup>.

Нашей работой над механизмом коррозионного растрескивания было установлено следующее:

1. Основным легирующим компонентом, приводящим к склонности магниевых сплавов системы  $Mg-Al-Zn-Mn$  к коррозионному растрескиванию, является алюминий, причем склонность сплавов этой системы к коррозионному растрескиванию в естественной атмосфере начинает проявляться только при таком содержании алюминия, при котором образуются пересыщенные твердые растворы, т. е. при содержании алюминия выше 2—3%. С увеличением содержания алюминия в сплаве увеличивается прочность сплава, но сопротивление коррозии под напряжением снижается.

На рис. 1. показано влияние алюминия на коррозионное растрескивание двойного сплава  $Mg-Al$ .

2. Коррозионное растрескивание магниевых сплавов обусловлено избирательным растворением пересыщенного твердого раствора или интерметаллического соединения  $Mg_4Al_3$ , в результате чего образуются микронадрезы.

Исходя из этих представлений, мы приходим к выводу, что сплав не должен растрескиваться только в том случае, когда в сплаве не будет сплошных цепочек выделений интерметаллического соединения  $Mg_4Al_3$  или пересыщенного твердого раствора, по зонам которых растрескивается сплав.

Структура магниевых сплавов, не склонных к коррозионному растрескиванию, должна состоять из обедненного алюминием твердого раствора и равномерно выделившихся интерметаллических соединений в виде несвязанных друг с другом частичек.

Нами была сделана попытка получить такую структуру магниевых сплавов путем подбора метода термической обработки, приводящего к полному распаду внутри зерна. Полный распад внутри зерна достигается при длительной выдержке в интервале температур 175—250°<sup>(5)</sup>. При более низкой температуре распад пересыщенного

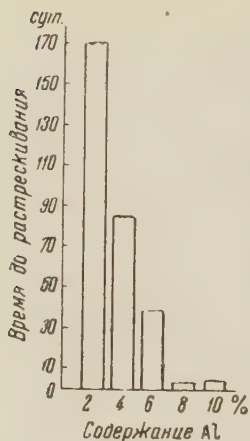


Рис. 1. Влияние алюминия на склонность к коррозии под напряжением сплава системы  $Mg-Al$

твердого раствора идет с весьма малой скоростью. Для простоты исследования был взят пресованный двойной сплав  $Mg + 8\% Al$ .

Из диаграммы состояния следует, что при температуре  $175^\circ$  образуется твердый раствор с содержанием алюминия 2,9%, при температуре  $185^\circ$  3% и при температуре  $250^\circ$  3,8%.

Для получения необходимого распада нами проводилась длительная термообработка сплава при температуре  $185^\circ$  в течение 5 суток. Кроме того давалась дополнительная обработка при низких температурах от  $60-100^\circ$  в течение 15—30 суток для того, чтобы еще больше обогатить алюминием твердый раствор, т. е. довести содержание алюминия до 2%.

Термообработке по различным режимам подвергался сплав в образцах. После термической обработки поверхность образцов зачищалась стеклянной бумагой и промывалась этиловым спиртом. Образцы для испытания применялись переменного сечения <sup>(6)</sup>.

Нагружение создавалось на машине Шопера, исходя из заданного напряжения, равного 90% от величины  $\sigma_{0,2}$ . Расчет нагрузки производился по формуле  $P = \frac{\sigma b h}{6x}$ , где  $P$  — усилие, необходимое для создания заданных напряжений,  $\sigma$  — напряжение,  $b$  — ширина образца в данном сечении,  $h$  — толщина образца,  $x$  — расстояние от точки приложения усилия до данного сечения. Коррозионные испытания проводились при переменном погружении образцов в 0,001% раствор  $NaCl$ . Фиксировалось время появления первой трещины.

На рис. 2, 3, 4 представлены микроструктуры сплава после различных видов термообработки. При рассмотрении микроструктур можно отметить следующее: сплав в горячепрессованном состоянии (рис. 2) состоит из пересыщенного твердого раствора алюминия в магнии и интерметаллического соединения  $Mg_{17}Al_{12}$ , расположенного по границам зерен (утолщенные границы). Сплав в за-

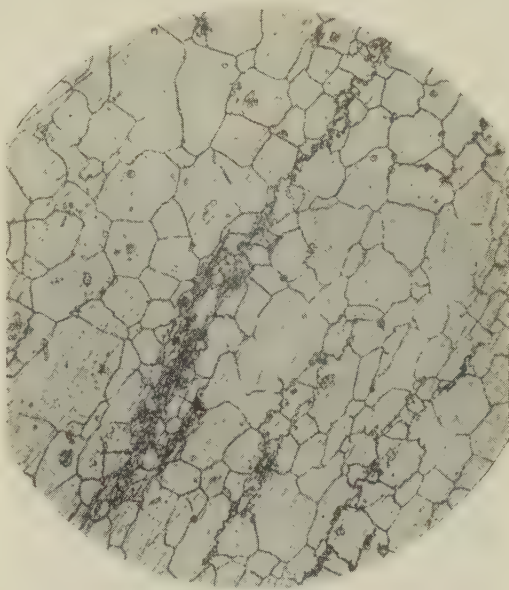


Рис. 2. Микроструктура сплава  $Mg + 8\% Al$  в горячепрессованном состоянии.  $200\times$



Рис. 3. Микроструктура сплава  $Mg + 8\% Al$  в закаленном состоянии (закалка на воздухе с температуры  $420^\circ$  в течение 24 час.) с последующим старением при температуре  $175^\circ$  в течение 10 час.  $200\times$



каленном состоянии (гомогенизированном), представляет собой «микро-скопически» однородный пересыщенный твердый раствор. Наблюдается большой рост зерна, очевидно за счет рекристаллизации в процессе закалки.

При кратковременном старении закаленного сплава происходит частичный распад пересыщенного твердого раствора, главным образом у границ зерен (рис. 3). При длительном нагреве в течение 30 суток при температуре 80° без предварительной гомогенизации сплава видимого распада не наблюдается. При длительном старении в течение 5 суток при температуре 185° имеет место распад внутри зерна (рис. 4).

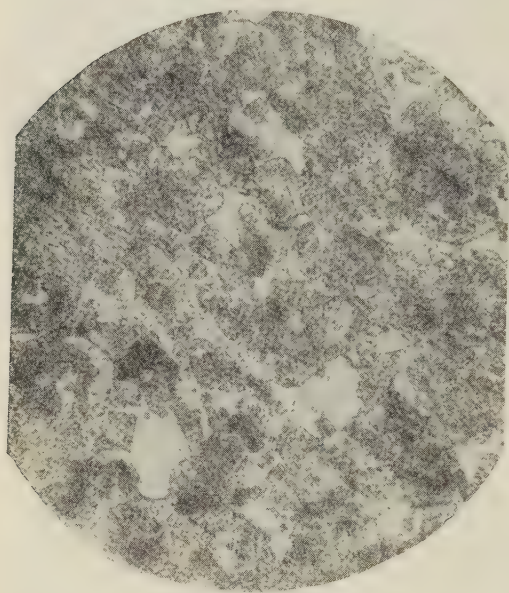


Рис. 4. Микроструктура сплава  $Mg + 8\% Al$  в состаренном состоянии при температуре 185° в течение 5 суток. 200 X

Следует указать, что дополнительная обработка при температуре 60—100° в течение 15—30 суток после нагрева при температуре 185° в течение 5 суток видимых изменений не дает.

Таким образом, при длительной обработке при температуре 185° мы уже, очевидно, имеем достаточно полный распад пересыщенного твердого раствора. Сплав после такой обработки должен состоять из твердого раствора, содержащего 3% Al, который не подвергается коррозионному растрескиванию в данных условиях, и отдельных

не связанных друг с другом частичек интерметаллических соединений. Результаты коррозионных испытаний оказались следующие:

| № режима обработки                                         | 1                     | 2   | 3   | 6   | 7                                               | 8   | 9   | 10 | 11  |    |     |    |     |    |     |     |     |     |
|------------------------------------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| Температура нагрева, °С                                    | Без термообработки    | 420 | 420 | 175 | 80                                              | 185 | 185 | 60 | 185 | 60 | 185 | 80 | 185 | 80 | 185 | 100 | 180 | 100 |
| Продолжительность нагрева, сутки                           | (горяче-прессованный) | 1   | 1   | 0,4 | 30                                              | 5   | 5   | 15 | 5   | 30 | 5   | 15 | 5   | 30 | 5   | 15  | 5   | 30  |
| Время до растрескивания образца, сутки (средн. для 5 обр.) | 18                    | 10  | 15  | 50  | Не подвергались растрескиванию в течение 1 года |     |     |    |     |    |     |    |     |    |     |     |     |     |

Рассмотрение полученных данных показывает, что сплав в горячепрессованном, закаленном, состаренном (неполный распад) состояниях подвергается коррозии под напряжением за сравнительно короткий срок. Длительный нагрев при температуре 80° не приводит к микроскопически видимому распаду и коррозионное растрескивание не предотвращается.

Длительный нагрев при температуре 185°, приводящий к распаду внутри зерна и к выделению интерметаллидов в виде несвязанных друг с другом частичек, предотвращает коррозионное растрескивание. Образцы не подвер-



тались коррозионному растрескиванию в течение 360 суток. Испытания были прекращены вследствие значительной общей коррозии образцов. Следует также указать, что примененная нами термообработка при температуре 185° не снижает механических свойств сплава. Для решения практических задач по устранению склонности магниевых сплавов к коррозионному растрескиванию необходимо установить минимальное время нагрева, при котором будет обеспечен полный распад пересыщенного твердого раствора при данной температуре. Весьма возможно, что продолжительность нагрева будет значительно меньше, чем 5 суток, которые установлены в нашем опыте.

Поступило  
28 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. G. Perryman, J. Inst. Metals, 78, 6, 621 (1951) <sup>2</sup> M. Hunter, Am. Soc. Met. Metals, Handbook, Cleveland, 1948, p. 234. <sup>3</sup> D. R. Priest, F. N. Buk, M. G. Fontano, Trans. Am. Soc. Met., 47, 473 (1955). <sup>4</sup> Е. М. Зарецкий, Сборн. Коррозия металлов, 1955, стр. 239. <sup>5</sup> W. Bulian, Zs. f. Metallkunde, 41, № 10, 392 (1950). <sup>6</sup> С. Е. Павлов, Зав. лаб., 13, № 10 (1947).

А. И. ШАТЕНШТЕЙН и Е. Н. ЗВЯГИНЦЕВА

## О ВЛИЯНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЙТЕРООБМЕНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 24 V 1957)

Закономерности дейтерообмена зависят от особенностей взаимодействия вещества с растворителем. Обычно изотопный обмен водорода в углеводородах протекает быстрее с протофильными и с протогенными растворителями, чем с амфотерными, и тем быстрее, чем более сильным протолитом (кислотой или основанием) является углеводород (<sup>1</sup>). Обращаясь к рассмотрению обмена водорода в С—Н-связях органических веществ, содержащих азот, мы убедимся, что обмен может происходить и иначе. Например, орто-пара-атомы водорода ароматических аминов обмениваются с ж. DBr тем быстрее, чем более слабым основанием является амин, так как при энергичном взаимодействии амина с кислотой к свободной паре электронов атома азота присоединяется дейтрон, образуется положительно заряженный ион с четырехвалентным азотом, нарушается сопряжение между *p*-электронами азота и  $\pi$ -электронами ароматических колец, затрудняется присоединение дейтронов к атомам углерода колец, а следовательно, и обмен связанных с ними атомов водорода (<sup>2</sup>). Кроме того, образование положительного заряда может вызвать эффект электростатического отталкивания дейтрона в растворителе с низкой диэлектрической постоянной, каким является ж. DBr ( $Dn_{80} = 6$ ). Как показано ниже, изменением валентного состояния атома азота в метилированных гетероциклах (хинальдине и  $\alpha$ -пиколине) вследствие образования комплекса со спиртом можно объяснить большую скорость водородного обмена с этим амфотерным растворителем по сравнению с протофильным жидким аммиаком.

До сих пор в литературе отсутствовало непосредственное сравнение скорости дейтерообмена со спиртами и с жидким аммиаком. В этой работе, кроме названных азотистых гетероциклов, мы для сопоставления провели опыты с углеводородами (инденом и флуореном) и с кетонами (ацетофеноном и  $\beta$ -нафтилметилкетонам). Прежде всего было доказано, что с обоими растворителями обмениваются одни и те же атомы водорода: в индене и флуорене атомы  $CH_2$ -, а в остальных веществах  $CH_3$ -групп. Дейтерий, введенный в вещество обменом с  $C_2H_5OD$ , вымывался при последующей обработке ж. аммиаком (обратный обмен). Попутно было установлено, что в молекуле индена с  $ND_3$  и с раствором  $C_2H_5O^-$  в  $C_2H_5OD$  могут обмениваться 3 атома Н, а с раствором DCl в  $C_2H_5OD$  при 150° обменивается один атом Н, но не из числа тех, которые участвуют в реакции с основаниями. С раствором DCl в  $C_2H_5OD$  при 180° происходит медленный частичный обмен водорода в ароматической части молекулы флуорена.

Как видно из табл. 1, в которой приводятся значения констант скорости ( $сек^{-1}$ ), обмен водорода в углеводородах и кетонах происходит с жидким аммиаком при гораздо более низкой температуре и значительно быстрее, чем с этанолом. Например, один атом Н во флуорене обменивается с жидким аммиаком через 1 час при 25°, а с этанолом через 2000 час. при 180°. Используя приближенные значения энергии активации для обмена Н в ацетофеноне и флуорене (12 и 11 ккал), мы убеждаемся в том, что наиболее по-

движные атомы Н в этих веществах обмениваются с ж.  $\text{ND}_3$  на 4 и 6 порядков быстрее, чем с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ . Наоборот, водород метильных групп азотистых гетероциклов обменивается с аммиаком более чем на порядок медленнее, чем с этанолом. Опыты выполнены с тремя препаратами хинальдина (I, II, III) и с двумя препаратами  $\alpha$ -пиколина при  $120^\circ$ . Хинальдин с аммиаком ( $k \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ ): I: 1,0; 0,7; II: 1,0; 0,8. Пиколин с этанолом ( $k \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ): 3; 2. Например, при концентрации D в растворителе 25 мол. % через 230 час. в воде от сожжения хинальдина концентрация D составляла 3,5 (в опыте с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ) и 0,6 ат. % (в опыте с  $\text{ND}_3$ ), а в опыте со спиртовым раствором пиколина была равна 0,2 ат. %, тогда как с  $\text{ND}_3$  обмен Н в пиколине за это время отсутствовал.

Опыты по обратному обмену выполнены с предварительно дейтерированным хинальдином. Измерениями физических констант доказано, что все вещества во время опытов не изменяются. Перед изотопным анализом они очищались. Тщательный контроль подтвердил, что при выделении и очистке веществ после опытов (например, при осаждении в виде пикратов и их разложении и др.) изотопный состав не изменяется\*.

Таблица 1

| Вещество                  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ | $\text{ND}_3$                  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Инден                     | $10^{-6} - 10^{-7} (150^\circ)$ | $1 \cdot 10^{-4} (-10^\circ)$  | $0,05 N \quad 3 \cdot 10^{-5} (0^\circ)$                         |
| "                         | —                               | $4 \cdot 10^{-4} (0^\circ)$    | $1 N \quad 7 \cdot 10^{-4} (0^\circ)$                            |
| "                         | —                               | $9 \cdot 10^{-4} (10^\circ)$   | —                                                                |
| Флуорен                   | $1 \cdot 10^{-7} (180^\circ)$   | $2 \cdot 10^{-4} (25^\circ)$   | $1 N \quad 6 \cdot 10^{-4} (25^\circ)$                           |
| Ацетофенон                | $2 \cdot 10^{-7} (120^\circ)$   | $1,1 \cdot 10^{-5} (0^\circ)$  | $1 N \quad 4 \cdot 10^{-5} (0^\circ)$                            |
| "                         | —                               | $6,5 \cdot 10^{-5} (25^\circ)$ | —                                                                |
| "                         | —                               | $1,3 \cdot 10^{-4} (40^\circ)$ | —                                                                |
| $\beta$ -Нафтилметилкетон | $10^{-6} - 10^{-7} (120^\circ)$ | $1,5 \cdot 10^{-5} (0^\circ)$  | —                                                                |
| Хинальдин                 | $2 \cdot 10^{-6} (120^\circ)$   | $8 \cdot 10^{-8} (120^\circ)$  | $0,1 N \quad 1 \cdot 10^{-4} (120^\circ)$                        |
| Пиколин                   | $3 \cdot 10^{-8} (120^\circ)$   | —                              | $0,1 N \quad 1 \cdot 10^{-6} (120^\circ)$                        |
| "                         | —                               | —                              | $1 N \quad 3 \cdot 10^{-5} (120^\circ)$                          |

Примечание. Константы скорости обмена первых четырех веществ со спиртом имеют ориентировочный характер. Опыты с инденом в спирте отличаются плохой воспроизводимостью, возможно, ввиду частичной полимеризации индена. Три препарата индена дали одинаковые значения констант скорости обмена с ж. аммиаком. Константы скорости обмена с  $\text{ND}_3$  индена, флуорена и ацетофенона определены с большей точностью, чем в работе (3).

Чтобы понять причину неодинакового поведения разных групп веществ при реакциях обмена Н, надо познакомиться с их кислотно-основными свойствами. Перечисленные ниже вещества, будучи растворены в жидком аммиаке, ведут себя как очень слабые кислоты, которые превращаются в карбанионы при добавлении основания. Судя по константам скорости обмена водорода в них с ж.  $\text{ND}_3$  (при  $120^\circ$  или в пересчете на эту температуру), относительная сила кислот уменьшается в последовательности: инден ( $4 \cdot 10^1$ ) > флуорен ( $2 \cdot 10^{-2}$ ) > ацетофенон ( $4 \cdot 10^{-3}$ ) > трифенилметан ( $2 \cdot 10^{-7}$ ) > хинальдин ( $7 \cdot 10^{-7}$ ) > дифенилметан ( $7 \cdot 10^{-9}$ ) >  $\alpha$ -пиколин ( $< 10^{-8}$ )\*\*.

В спиртовом растворе инден и флуорен — чрезвычайно слабые кислоты, а ацетофенон очень слабое основание, тогда как константы диссоциации хи-

\* Попутно сделано наблюдение, что если в аммиачном растворе хинальдина присутствует твердая едкая щелочь, то происходит быстрый изотопный обмен водорода в метильной группе в связи с образованием калийной соли хинальдина. Следовательно,  $\text{KOH}$  в  $\text{NH}_3$  металлирует органические соединения (ср. 4). Выполненные И. В. Астафьевым измерения спектров поглощения аммиачных растворов показали, что этим способом могут быть получены карбанионы индена, флуорена, три- и дифенилметана и анионы ароматических аминов. Преимущество  $\text{KOH}$  по сравнению с  $\text{KNH}_2$  (2) состоит в том, что становятся возможными измерения спектров поглощения аммиачных растворов карбанионов в ультрафиолетовой области.

\*\* Константы выражены в  $\text{сек}^{-1}$ . Данные для флуорена получены Ю. П. Вырским и Е. А. Яковлевой, для три- и дифенилметана Е. А. Яковлевой.

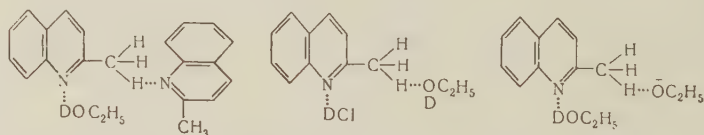


хинальдина и пиколина имеют порядок  $10^{-9}$ . Измерения инфракрасных спектров (<sup>6,7</sup>) показывают, что между водородом ОН-группы спирта и атомом азота гетероцикла возникает водородная связь, ввиду чего в известной степени изменяется валентное состояние атома N, который приобретает характер N<sup>+</sup>, что, в свою очередь, благоприятствует протонизации атомов Н группы СН<sub>3</sub>. Известно, что подвижность водорода СН<sub>3</sub>-группы резко повышается при образовании галоидоалкилатов хинальдина и пиколина в связи с ионизацией азота (<sup>8</sup>). Таким образом, вследствие того, что хинальдин и пиколлин взаимодействуют со спиртом как основания, образуются молекулярные соединения кислотности которых значительно выше кислотности исходных веществ.

Судя по измерениям Хайн и Хайн (<sup>9</sup>), кислотность спиртов повышается в последовательности: изо-пропанол (I) < этанол (II) метанол (III) < этиленгликоль (IV)\*. Наши опыты, выполненные с тщательно обезвоженными спиртами, показали, что в том же направлении растут константы скорости обмена с ними водорода в хинальдине (120°). I. Изо-пропанол ( $k \cdot 10^7$ ): 9; 9; 10; 5 (прямой обмен), 11; 7; 4; 9 (обратный обмен). II. Этанол ( $k = 2 \cdot 10^{-6}$ ) (см. табл. 1). III. Метанол ( $k \cdot 10^6$ ): 3,0; 3,0 (прямой обмен), 2,6; 2,9; 2,3 (обратный обмен). IV. Этиленгликоль ( $k \cdot 10^6$ ): 9,2; 9,2; 9,1; 9,1 (обратный обмен). Например, в опытах с названными спиртами (120°, 105 час.) концентрация дейтерия в воде от сжигания хинальдина была: I 4,9; II 2,2; III 2,0; IV 0,2 ат. % (до опыта 6,3 ат. % D).

Учитывая изложенное, можно полагать, что скорость обменной реакции увеличивается при повышении полярности и концентрации комплексов с гетероциклом. Действительно, добавление хлористого водорода к этанольному раствору хинальдина в количестве 0,2 моля на моль основания повышает скорость обменной реакции на 2 порядка ( $k_{120^\circ} = 5 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>). При соотношении 0,5 мол/мол  $k_{120^\circ} = 7 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>, но при эквимолекулярных соотношениях кислоты и хинальдина  $k_{120^\circ} = 4 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup> (ср. (<sup>10</sup>)). (Контрольными опытами установлено, что только при избытке DCl сверх стехиометрии он реагирует со спиртом с образованием C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl). Надо ждать также более быстрого дейтерообмена с галоидоалкалатами хинальдина по сравнению с последним.

Для того чтобы осуществлялась обменная реакция, протон СН<sub>3</sub>-группы должен перейти к какому-нибудь основанию. Пока в растворе присутствует избыток ненейтрализованной кислотой азотистой гетероцикла, молекулы последнего (часть которых может быть несольватированной) выполняют функцию акцептора протона. При полной нейтрализации основания кислотой скорость обменной реакции уменьшается, так как акцептором протона становятся молекулы растворителя — основания более слабого, чем хинальдин. Напротив, если к раствору хинальдина в спирте добавить алкоголята — основание более сильное, чем хинальдин, то скорость реакции резко растет (в пересчете на 1 N раствор алкоголята  $k_{120^\circ} \approx 10^{-3}$ ). Таким образом, в нейтральном, кислом и щелочном растворах в реакции участвуют комплексы различного состава \*\*:



Видимо, комплекс хинальдина со спиртом не разрушается в присутствии алкоголята. Скорость обмена водорода в хинальдине с 1 N раствором алко-

\* В той же последовательности увеличиваются диэлектрические постоянные: 15,7; 25,7; 33,0; 37,7. Дипольный момент этиленгликоля равен 2,28 D, а остальных спиртов одинаков (1,77—1,8 D).

\*\* В переходных реакционных комплексах, естественно, участвует растворитель, являющийся донором дейтерия.



голята в этаноле по меньшей мере на четыре порядка выше скорости обмена жидким аммиаком, тогда как в индене, флуорене и ацетофеноне соответствующие скорости различаются только в несколько раз (см. табл. 1).

Присутствие в аммиачном растворе амида калия (0,2 моля на моль хинальдина) уже при  $-31^{\circ}$  вызывает обмен со скоростью  $2 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ , т. е. на три порядка быстрее, чем при  $120^{\circ}$  в отсутствие катализатора. Заметим, что амид калия нейтрализуется хинальдином, который превращается в калийную соль, поэтому концентрация  $\text{NH}_2^-$ -ионов очень мала.

Имеется определенная аналогия между кислотным катализом дейтерообмена в спиртовом растворе хинальдина и щелочным катализом обмена водорода в ароматическом кольце фенола с тяжелой водой (<sup>11</sup>). В работе Ингольда, как и в нашей работе, вследствие кислотно-основного взаимодействия с прибавленным извне протолитом повышается реакционная способность вещества, в котором происходит обменная реакция. Избыток непрореагировавшего вещества участвует в обменной реакции, выполняя противоположную протолитическую функцию по отношению к катализатору.

Следует также отметить аналогию между описанными в статье явлениями неодинаковой относительной скорости обмена водорода в углеводородах, кетонах и метилированных гетероциклах со спиртом при катализе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  и с жидким аммиаком и известным в литературе изменением отношения констант ионизации кислот разных классов при переходе от одного растворителя к другому, которое объяснено образованием отличающихся строением продуктов взаимодействия кислот с растворителями (<sup>12</sup>).

Вся сумма фактов, изложенных в статье, подтверждает, что закономерности дейтерообмена сильно зависят от особенностей междумолекулярного взаимодействия в растворах.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
14 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Штенштейн, Укр. хим. журн., **22**, 3 (1956). <sup>2</sup> А. И. Штенштейн, А. В. Веденеев, Докл. на Всесоюзн. научно-технич. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 1957. <sup>3</sup> А. И. Штенштейн, Ю. П. Вырский, ДАН, **70**, 1029 (1950). <sup>4</sup> A. A. Morton, C. E. Klaiff, H. P. Kagen, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4556 (1954). <sup>5</sup> Е. А. Израилевич, Д. Н. Шигорин, И. В. Астафьев, А. И. Штенштейн, ДАН, **111**, 617 (1956). <sup>6</sup> W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., **9**, 204 (1941). <sup>7</sup> M. Tamres, S. Searles, E. M. Leighly, D. W. Mohrman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3983 (1956). <sup>8</sup> Р. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, **4**, ИЛ, 1955. <sup>9</sup> J. Hine, M. Hine, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5266 (1952). <sup>10</sup> M. S. Kharash, W. G. Brown, J. Org. Chem., **2**, 36 (1937); **4**, 442 (1939). <sup>11</sup> C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 915. <sup>12</sup> Н. А. Измайлов, ЖФХ, **30**, 2164 (1956).

П. П. ШОРЫГИН и З. С. ЕГОРОВА

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МОНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 VII 1957)

Монопроизводные бензола представляют одну из наиболее важных групп органических соединений. Взаимное влияние заместителей и бензольного кольца в этих соединениях в значительной степени определяет специфику их химических и физических свойств. Оно сказывается на теплоте образования, межатомных расстояниях, колебательных частотах, ультрафиолетовых спектрах поглощения, магнитной восприимчивости, вероятностях переходов в инфракрасных и комбинационных спектрах, дипольных моментах и на других свойствах.

В этой работе были исследованы различные монопроизводные бензола  $\text{PhX}$ , содержащие в качестве заместителей  $\text{X}$  алкильные группы, атомы галлоидов и другие группы разных типов.

Мы обратим главное внимание на то, существует ли общность в различных признаках влияния заместителей на бензольное кольцо. Одним из таких признаков является повышенная интенсивность характерных линий бензольного кольца ( $1000 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  и  $1600 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ ) в спектрах комбинационного рассеяния (раман-спектрах). Линия  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$  имеет небольшую интенсивность у бензола и алкилбензолов и гораздо большую — у производных, содержащих заместители, способные к более или менее сильному взаимодействию с бензольным кольцом. Интенсивность линии  $1600 \text{ см}^{-1}$  может служить для некоторых ориентировочных суждений о поляризуемости в той части, которая зависит от ядерных координат бензольного кольца.

В табл. 1 сопоставлены: 1) результаты измерений коэффициентов интегральной интенсивности линии бензольного кольца  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния ( $I_{1600}$ ); 2) значения экзальтации молекулярной рефракции для  $\lambda = 5893 \text{ Å}$  ( $\text{EMR}_D$ ) и для  $\lambda = 4361 \text{ Å}$  ( $\text{EMR}_V$ )\*; 3) положение интенсивных полос поглощения (длина волны максимума  $\lambda$  в Å); в скобках даны значения  $\epsilon/1000$ , где  $\epsilon$  — молярный (десятичный) коэффициент поглощения в максимуме полосы\*\*; 4) аномалии в дипольных моментах ( $\Delta\mu$ , разность векторов  $\mu$  соединений  $\text{PhX}$  и  $\text{AlkX}$  ( $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}$ ) в дебаях, по данным для  $\mu$  в бензоле); 5) константы  $\sigma_n$  Хаммета, определяющие влияние заместителей на реакционную способность групп, расположенных в пара-положении. В таблице использованы усредненные литературные данные для  $\mu$ ,  $\text{MR}$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$ ; данные по спектрам поглощения со знаком \* — по нашим измерениям.

Коэффициенты интенсивности линий комбинационного рассеяния измерены фотографическим методом в растворах в  $\text{CCl}_4$ ; диметиланилин и нитростирол исследованы в циклогексане. Большая часть коэффициентов определялась повторно также фотоэлектрическим методом В. П. Базовым. При наличии расхождений брались средние значения. За единицу при-

\*  $\text{EMR}$  получены сравнением рефракции  $\text{PhX}$  и  $\text{AlkX}$ ; экзальтация, уже имеющаяся у  $\text{AlkX}$ , например у  $\text{Alk}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ , сюда не входит.

\*\* Наличием тонкой структуры у первой полосы мы здесь пренебрегаем.

Таблица 1

| Группа X в<br>PhX    | $I_{1600}$ | $EMR_D$ | $EMR_{\gamma}$ | Ультрафиолетовые спектры поглощения<br>(в гептане) |             |                        | $\Delta\mu$ | $\sigma_{\Pi}$ |
|----------------------|------------|---------|----------------|----------------------------------------------------|-------------|------------------------|-------------|----------------|
|                      |            |         |                | $\lambda_1$                                        | $\lambda_2$ | $\lambda_3$            |             |                |
| C: C-NO <sub>2</sub> | 3500       | 4,0     | —              | —                                                  | 3000 (17)   | 2290 (10)              | —           | —              |
| C: C-Ph              | 3000+      | 5,0     | —              | —                                                  | 2950 (25)   | 2250 (15)              | ~0          | 0,3            |
| C: C-CHO             | 2000       | 3,3     | 5,1            | —                                                  | *2790 (25)  | 2200 (13)              | -0,2        | —              |
| C: C-COOEt           | 1400       | 3,1     | 4,6            | —                                                  | *2720 (21)  | 2160 (17)              | —           | —              |
| C: C-C: C            | 1100       | 3,0     | —              | —                                                  | 2800 (25)   | 2230 (12)              | ~0          | —              |
| Ph                   | 360+       | 2,0     | —              | —                                                  | 2470 (18)   | 2070 (27)              | ~0          | 0              |
| C: C                 | 240+       | 1,4     | 2,0            | 2820 (0,8)                                         | 2450 (13)   | 2030 (22)              | -0,1        | 0              |
| NO <sub>2</sub>      | 210        | 0,9     | 1,4            | 2800 (1,5)                                         | 2520 (9,6)  | —                      | -0,9        | 1,0            |
| CHO                  | 200+       | 1,1     | 1,45           | *2800 (1,5)                                        | 2420 (14)   | —                      | -0,55       | 0,8            |
| NHCHO                | 190        | —       | —              | *2750 (1)                                          | 2400 (13)   | —                      | —           | 0              |
| COR                  | 180+       | 0,85    | 1,15           | 2800 (1)                                           | 2380 (13)   | —                      | -0,5        | 0,7            |
| NR <sub>2</sub>      | 160        | 1,6     | 2,3            | 2970 (2)                                           | 2500 (14)   | 2000 (22)<br>1760 (36) | 1,5         | -0,6           |
| CN                   | 140+       | 1,0     | 1,2            | 2740 (0,6)                                         | 2250 (12)   | —                      | -0,4        | 0,8            |
| COOR                 | 120+       | 0,75    | 0,95           | 2770 (0,9)                                         | 2290 (12)   | —                      | -0,2        | 0,6            |
| NHR                  | 110        | 1,25    | 1,75           | 2880 (1,8)                                         | 2380 (14)   | 2000 (21)              | —           | -0,6           |
| SR                   | 110        | 0,80    | 1,10           | 2790 (1,5)                                         | 2550 (10)   | 2050 (12)              | 0,5         | 0              |
| SH                   | 100        | 0,50    | 0,70           | 2690 (0,7)                                         | 2360 (9)    | —                      | 0,5         | —              |
| NH <sub>2</sub>      | 85         | 0,95    | 1,30           | 2850 (1,7)                                         | 2330 (8)    | 2000 (20)              | 0,9         | -0,5           |
| Net-COR              | 80         | —       | —              | —                                                  | *2380 (5,5) | —                      | —           | —              |
| CCl <sub>3</sub>     | 80         | 0,35    | —              | *2680 (0,6)                                        | 2240 (7)    | —                      | -0,55       | 0,45           |
| OR                   | 50+        | 0,35    | 0,50           | 2720 (1,8)                                         | 2200 (8)    | —                      | 0,9         | -0,2           |
| OH                   | 40         | 0,28    | 0,37           | *2700 (1,8)                                        | 2130 (6)    | —                      | 0,7         | -0,25          |
| I                    | 42         | 0,15    | 0,20           | 2570 (0,7)                                         | 2310 (12)   | —                      | 0,2         | 0,3            |
| C-C-Ph               | 45         | —       | —              | 2600 (0,5)                                         | ~2050 (19)  | 1870 (100)             | —           | —              |
| R                    | 39         | 0,27    | 0,31           | 2620 (0,3)                                         | 2050 (8,1)  | 1870 (55)              | 0,35        | -0,15          |
| CR <sub>3</sub>      | 32         | 0,20    | 0,24           | 2600 (0,3)                                         | 2060 (9)    | 1880 (80)              | 0,5         | -0,2           |
| SO <sub>2</sub> R    | (~30)      | —       | —              | *2700 (1)                                          | 2160 (8)    | —                      | -0,4        | 0,8            |
| Br                   | 33         | 0,10    | 0,15           | *2650 (0,3)                                        | 2150 (9)    | —                      | 0,2         | 0,2            |
| Cl                   | 33         | 0,15    | 0,17           | *2650 (0,3)                                        | 2150 (8)    | —                      | 0,2         | 0,2            |
| F                    | ~28        | -0,05   | -0,15          | 2670 (1,2)                                         | 2010 (7,3)  | 1810 (50)              | 0,2         | 0              |
| D                    | 35         | 0       | 0              | —                                                  | —           | —                      | 0           | 0              |
| H                    | 35         | 0       | 0              | 2550 (0,2)                                         | 2020 (7,3)  | 1820 (50)              | 0           | 0              |

Примечание. Атомы H при углероде в формулах опущены; R — метильная группа. Даны интегральная интенсивность линии 313 см<sup>-1</sup> CCl<sub>4</sub> в расчете на моль. Точность  $\pm 10\%$ . Возбуждение спектра линией ртути 4358 Å. Данные для фенилбутadiена получены В. М. Медведевой, для анилина — З. Алауне, для этилацетанилида — Т. Н. Шкуриной; цифры со знаком (+) — по данным (1). Для дибензила, стильбена и дифенила дано значение  $0,5 \cdot I_{1600}$ .\*

Бензол, толуол, фторбензол и фенол в области 1600 см<sup>-1</sup> имеют по две линии; в таблице даны значения суммарной интенсивности обеих линий. По-видимому, у PhX имеется две очень близкие по частоте формы колебания бензольного кольца, одна из них — симметричная (при значительном влиянии заместителей линия ~1600 довольно сильно поляризована (2)).

\* Коэффициенты интенсивности в табл. 1 для некоторых изучавшихся ранее соединений отличаются от старых данных и более точны (см. данные для дибензила и анилина). По измерениям в циклогексане значение  $0,5 I_{1600}$  для дибензила составляет около 70, т. е. больше, чем в CCl<sub>4</sub>. У толуола в обоих растворителях получены одинаковые значения  $I_{1600}$ .



Как видно, алкильные группы мало влияют на химические, электрические и оптические свойства PhX. Заместители, содержащие двойные связи  $C=C$  и бензольные кольца, сильно влияют на оптические и мало — на химические свойства и на дипольные моменты. Сильно-электроположительные и сильно-электроотрицательные заместители значительно влияют на все эти свойства.

Между признаками влияния заместителей на различные оптические свойства наблюдается известная общность; чем ближе и интенсивнее полосы поглощения, тем в большинстве случаев выше интенсивность линий  $16\pi$  и  $EMR$ . В то же время имеется несомненная связь между аномалиями в дипольных моментах и константами  $\sigma$ ; электроотрицательные заместители имеют в большинстве случаев положительные  $\sigma_p$ , а электроположительные — наоборот (грубо говоря, чем больше  $\Delta\mu$ , тем меньше  $\sigma_p^*$ ). Однако упомянутые оптические свойства не находятся в явном соответствии с электрическими и химическими свойствами.

По положению и интенсивности полос поглощения можно определить вклады  $R_i$  отдельных электронных уровней в величину молекулярной рефракции  $MR$  по формуле  $R_i = 18 \cdot 10^9 \cdot f_i (\nu_i^2 - \nu^2)^{-1}$ , где  $\nu_i$  — частота  $i$ -й полосы поглощения,  $\nu$  — частота падающего света в  $cm^{-1}$ ,  $f_i$  — сила осциллятора.

Таблица 2

| Соединение        | Полосы поглощения ( $\lambda$ в м $\mu$ ) |       |              |             |       |              |             |       |              | $\Sigma R$ | $MR_\gamma - MR_D$        |           |
|-------------------|-------------------------------------------|-------|--------------|-------------|-------|--------------|-------------|-------|--------------|------------|---------------------------|-----------|
|                   | 1-я                                       |       |              | 2-я         |       |              | 3-я (и 4-я) |       |              |            | выч.<br>$\Sigma \Delta R$ | найденная |
|                   | $\lambda_1$                               | $R_1$ | $\Delta R_1$ | $\lambda_2$ | $R_2$ | $\Delta R_2$ | $\lambda_3$ | $R_3$ | $\Delta R_3$ |            |                           |           |
| Бензол            | 255                                       | 0,06  | 0,01         | 204         | 1,3   | 0,16         | 184         | 7,3   | 0,70         | 8,7        | 0,87                      | 0,96      |
| Фторбензол        | 267                                       | 0,4   | 0,11         | 200         | 1,2   | 0,15         | 181         | 7,0   | 0,67         | 8,6        | 0,93                      | 0,87      |
| Толуол            | 262                                       | 0,1   | 0,02         | 205         | 1,6   | 0,20         | 189         | 7,9   | 0,78         | 9,6        | 1,00                      | 1,10      |
| Трет. бутилбензол | 260                                       | 0,1   | 0,02         | 206         | 1,6   | 0,22         | 188         | 11,9  | 1,26         | 13,6       | 1,50                      | 1,36      |
| Стирол            | 282                                       | 0,3   | 0,11         | 245         | 3,6   | 0,73         | 203         | 4,0   | 0,50         | 7,9        | 1,33                      | 1,80      |
| Диметиланилин     | 297                                       | 0,9   | 0,37         | 250         | 3,8   | 0,82         | 200         | 3,9   | 0,46         | —          | —                         | —         |
|                   |                                           |       |              |             |       |              | 176         | 4,7   | 0,43         | 13,3       | 2,08                      | 2,06      |
| Коричный альдегид | —                                         | —     | —            | 279         | 10,1  | 3,20         | 220         | 3,0   | 0,48         | 13,1       | 3,68                      | 3,58      |

В табл. 2 приведены значения  $R_i$  в кубических сантиметрах, вычисленные для линии  $D$  натрия, и приращения ( $\Delta R_i$ ) этих величин при переходе от линии  $D$  к линии водорода  $H_\gamma$  (4361 Å).

Как видно,  $\Sigma R_i$  у некоторых соединений намного превышает  $\Sigma R_i$  бензола; при этом разница намного больше, чем  $EMR$ , найденная на опыте. Если расчетная формула и опытные данные для  $\sigma$  верны, то это означает, что рассмотрение первых трех полос поглощения совершенно недостаточно для объяснения экзальтации и что дальнейшие полосы могут влиять на  $EMR$  в сторону уменьшения (т. е. быть слабее и дальше, чем у бензола). Несомненно, что экзальтацию нельзя приписать одной полосе поглощения.

Для дисперсии и интенсивности линий комбинационного рассеяния близость полос поглощения должна иметь большее значение, чем для рефракции (в силу особенностей резонансных знаменателей). Те же полосы в области  $> 1700$  Å уже могут в основном объяснить наблюдаемые на опыте величины  $MR_\gamma - MR_D$ ; действительно, последние не сильно отличаются от вычисленных величин  $\Sigma \Delta R$  (см. табл. 2).

\* Соответствие, однако, весьма приблизительное. Здесь следует иметь в виду не только специфику химических процессов (о значении которой можно отчасти судить по тому, что константы  $\sigma$  для разных реакций варьируют в широких пределах), но и различия в растворителях.



Судя по известным данным о зависимости  $I_{1600}$  стирола и бензонитрила от частоты падающего света  $\nu$ , электронные уровни, имеющие наибольшее значение для  $I_{1600}$ , должны лежать в области 1700—2500 Å.

Наблюдающееся сходство в изменениях  $EMR$  и  $I_{1600}$  можно истолковать как признак общности по крайней мере некоторых параметров, от которых зависят эти величины; таковыми могут являться  $\nu_i$  и  $f_i$  интенсивных полос поглощения.

Отнесение экзальтации рефракции  $PhX$  к атомам заместителей  $X$  (Ингольд<sup>3</sup>) или к связям  $C_{ar}-X$  (4) не обосновано. Отнесение ее к бензольному кольцу более обосновано, хотя все же является довольно условным. Интенсивность линии  $1600\text{ см}^{-1}$ , вероятно, в большей степени связана с бензольным кольцом. Нужно иметь в виду, что интенсивные полосы поглощения в области 1800—3000 Å относятся в значительной степени к бензольному кольцу или к системе «бензольное кольцо — заместитель».

Табл. 1 показывает, что между различными проявлениями взаимного влияния атомных групп в молекулах  $PhX$  не наблюдается общего параллелизма. В связи с этим нужно отметить, что понятия о «более сильном» или «более слабом» взаимодействии атомных групп можно применять лишь в узком и в условном смысле, применительно к определенным проявлениям его в рядах сходных соединений, в которых оно имеет приблизительно одинаковый характер.

Между проявлениями взаимного влияния групп в различных оптических свойствах  $PhX$  наблюдается большее соответствие. Для более детальных сравнений необходимы более полные сведения обо всех уровнях электронного возбуждения.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступило  
1 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Оситянская, Диссертация, М., 1955; А. Халилов, П. Шорыгин ЖФХ, 27, 330 (1953). <sup>2</sup> П. П. Шорыгин, ДАН, 78, 469 (1951). <sup>3</sup> С. К. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, London, 1953. <sup>4</sup> A. Vogel et al., J. Chem. Soc., 1952, 514.

Ж. А. МЕДВЕДЕВ

## РАДИОАВТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ АДСОРБЦИИ S<sup>35</sup>-МЕТИОНИНА БЕЛКАМИ ЦИТОПЛАЗМЫ ЛИСТЬЕВ РЯДА РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 9VII 1957)

В последнее время в результате ряда экспериментальных работ (1-3) обнаружено явление включения аминокислот в изолированные белки и некоторые белковые системы при инкубации их с аминокислотами, меченными S<sup>35</sup> и C<sup>14</sup>. В связи с этими работами возникла дискуссия о том, является ли такое включение следствием синтеза и самообновления белка или же оно относится к процессам адсорбционного и неспецифического характера и не представляет собой биологической формы обмена (4-7). Правильная трактовка экспериментальных данных в этой области затрудняется тем обстоятельством, что к нативным образцам белков, инкубируемых с меченой аминокислотой, трудно подобрать подходящий контроль для изучения роли адсорбции. Контролем должен служить инактивированный белок (например с помощью CCl<sub>3</sub> COOH), но такая инактивация вызывает агрегацию и осаждение мицелл, а следовательно, и резкое изменение их адсорбционной поверхности.

В процессе разработки нового метода радиоавтографии листьев, с использованием для этой цели получаемых под давлением отпечатков листьев на фильтровальной бумаге (8,9), мы натолкнулись на возможность изучения адсорбционных явлений в денатурированной плазме листьев при сохранении в отпечатке внешних очертаний листьев и при отсутствии во время денатурации видимых явлений коагуляции и осаждения белковых структур. Этим путем было установлено, что адсорбционное и неспецифическое присоединение аминокислот вполне сопоставимо с наблюдаемыми величинами «включения» аминокислот в изолированные белки *in vitro*.

Существо метода отпечатков листьев вкратце заключается в следующем. Лист растения срезается, укладывается на небольшую стопку однородной по плотности хроматографической фильтровальной бумаги (5—10 слоев, в зависимости от толщины бумаги и листа) и накрывается сверху таким же количеством фильтровальной бумаги. 5—6 образцов, подготовленных таким образом, быстро складывают в общую стопку, помещают между двумя толстыми стальными пластинками, устанавливают в пресс и подвергают резкому давлению (200 атм. или выше, если позволяют технические условия). При этом клетки листа разрушаются и их содержимое вдавливается в бумагу с сохранением типичных для листа внешних очертаний и рисунка сосудисто-волокнистых пучков. Наиболее полное удаление протоплазмы из листьев наблюдается в том случае, если использовать давление резкого толчка, получаемого с помощью сильного удара по стальным пластинкам между которыми расположены листья (удар порядка 50 кГ/см<sup>2</sup>). На рис. 1 приведены фотографии таких отпечатков, полученных ударным способом.

В фильтровальную бумагу при получении отпечатков листьев вдавливаются цитоплазма листа в целом, вместе с пластидами, ядрами и другими компонентами, и первоначальный наш замысел состоял в изучении воз

возможности синтеза белков *in vitro* в таких отпечатках после опрыскивания их  $S^{35}$ -метионином с глюкозой и буфером и экспонирования во влажной камере в течение определенного времени. Выявить подходящие условия для наблюдения в отпечатках синтетических процессов нам для большинства изученных в этом отношении видов растений (кроме листьев липы) не удалось; однако при этом обнаружилось, что белки отпечатков как контрольных, так и опытных вариантов прочно адсорбируют некоторую часть  $S^{35}$ -метионина (0,1—0,8%). Количественно адсорбция зависела от концентрации белков и видовых особенностей. Адсорбция может быть обнаружена так с помощью счетчика, так и радиоавтотографически, причем радиоавтотограф отпечатка опрыснутого  $S^{35}$ -метионином, подобно обычной фотографии, воспроизводит точный рисунок отпечатка.

Схема опытов была во всех описанных случаях одинаковой. Отпечатки листьев четырех видов растений (фасоль, кирказон, липа и *Sanguisorba canadensis*) сразу же после их получения помещались на дно плоских камер, опрыскивались 0,25 М раствором глюкозы, содержащим в 100 мл 1 мСв  $S^{35}$ -метионина (удельная активность — 1 мСв на 1 мг аминокислоты) и фосфатный буфер с рН 6,8. Отпечатки выдерживались во влажном состоянии 3—4 часа при температуре 30°. Контролем служили отпечатки, предварительно прогретые при 100°, а в ряде случаев обработанные перед прогреванием парами  $CCl_3COOH$ . В конце экспозиции отпечатки опрыскивались раствором трихлоруксусной кислоты и тщательно отмывались от всех растворимых соединений. Отмыв осуществлялся следующим образом. После опрыскивания раствором  $CCl_3COOH$  отпечатки погружались на 10—15 мин. в раствор, содержащий балластный немеченный метионин, и затем на 10—15 мин. в проточную воду. После этого сложенные в стопку отпечатки многократно промывались при отсасывании 5% горячим раствором  $CCl_3COOH$  и водой. Несмотря на столь тщательную промывку, часть меченого метионина (0,1—0,8%) прочно адсорбировалась, главным образом, белками отпечатка. Небольшое количество  $S^{35}$ -метионина (0,02—0,1%) адсорбировалось непосредственно фильтровальной бумагой. Синтез белков *in vitro* в большинстве опытов не обнаруживался (разница в пределах ошибки; см. табл. 1 и рис. 2 сверху и посередине). Лишь в одном из опытов с отпечатками листьев липы (*Tilia*) наблюдалось заметное различие в радиоактивности отпечатков, прогретых и не прогретых перед опрыскиванием раствором  $S^{35}$ -метионина (см. рис. 2 внизу).

Для получения отпечатков использовалась хроматографическая фильтровальная бумага Ленинградской бумажной фабрики № 2.

По каждому из объектов опрыскиванию подвергалось от 10 до 20 отпечатков. В табл. 1 указаны средние величины поверхностной радиоактивности отпечатков на площадь окна торцевого счетчика БФЛ на длинном кабели для измерений *in vivo* (3,14 см<sup>2</sup>).



Рис. 1. Фотографии отпечатков листьев растений, использованных для изучения адсорбции: а — *Sanguisorba canadensis* б — *Aristolochia clematis*



После просчетов поверхностной радиоактивности часть промытых отпечатков использовалась для получения радиоавтографов (на рентгеновской пленке X-5). Несколько таких радиоавтографов, приведенных на рис. 2, показывают, насколько точно адсорбция  $S^{35}$ -метионина соответствует очертаниям листьев, воспроизводимым в его отпечатке.

Таблица 1

Поверхностная радиоактивность отпечатков листьев, опрыснутых раствором  $S^{35}$ -метионина, до и после отмыва от растворимых соединений (имп/мин на  $3,14 \text{ см}^2$ )

|                                                           | Поверхностная активность отпечатков до отмыва | Поверхностная активность отпечатков после отмыва    |                                   |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|
|                                                           |                                               | контроль (белки, денатурированные при $100^\circ$ ) | опытн. (белки неденатурированные) |
| <i>Phaseolus vulgaris</i>                                 |                                               |                                                     |                                   |
| Старые листья 2-го яруса                                  | 266 000                                       | $1780 \pm 42$                                       | $1830 \pm 70$                     |
| Молодые листья 4-го яруса                                 | 266 000                                       | $2352 \pm 31$                                       | $2445 \pm 81$                     |
| <i>Sanguisorba canadensis</i>                             | 308 000                                       | $3176 \pm 44$                                       | $3320 \pm 148$                    |
| <i>Tilia</i> sp.                                          | 286 000                                       | $1242 \pm 64$                                       | $1711 \pm 188$                    |
| <i>Aristolochia clematis</i>                              | 280 000                                       | $1172 \pm 142$                                      | $1370 \pm 176$                    |
| Чистая фильтровальная бумага (хроматографическая быстрая) | 240 000                                       | 275                                                 | 264                               |

Полученные результаты еще не могут говорить о том, что отпечатки листьев непригодны для изучения тех или иных синтетических процессов *in vitro*, так как нами был пока испытан лишь очень ограниченный набор условий для выявления синтетических реакций. Кроме того необходимо, по-видимому, считаться с возможным действием ингибиторов синтеза белков растений, недавно обнаруженных в гомогенатах листьев <sup>(10)</sup>.

При рассмотрении данных табл. 1 обращает на себя внимание различие в адсорбции  $S^{35}$ -метионина отпечатками старых и молодых листьев фасоли. Это явление может быть в равной степени как результатом возрастных сдвигов адсорбционных свойств белков, так и следствием разной концентрации белков во впрессовываемой в фильтровальную бумагу протоплазме. Определение истинной причины может быть легко сделано путем нахождения площади отпечатка и веса белка, «застревающего» в фильтровальной бумаге после отмыва ее от небелковых растворимых соединений и липоидов. Последний показатель определяется путем предварительного взвешивания листков фильтровальной бумаги без «отпечатка» и затем тех же листков с отпечатками листьев растения. В контрольном варианте через все стадии обработки и промыва проходит предварительно взвешенный листок чистой фильтровальной бумаги. Сопоставляя площадь отпечатка и вес содержащегося в нем белка, можно легко выявить различные концентрации белка в протоплазме различных листьев. Этот же способ взвешивания отпечатков может быть легко использован для ускоренного определения удельной радиоактивности белков растений.

Проведенные нами взвешивания белков отпечатков в частности показали, что в вышеописанном случае различия поверхностной радиоактивности отпечатков молодых и старых листьев фасоли связаны с возрастными изменениями адсорбционных свойств белков, так как вес белков, содержащихся в отпечатках (на одинаковую площадь) был в обоих случаях очень сходен (10,2 мг на  $30 \text{ см}^2$  у листьев 2-го яруса и 9,6 мг у листьев 4-го яруса).

Полученные нами результаты свидетельствуют прежде всего о том, что и в опытах *in vivo* при использовании  $S^{35}$ -метионина необходимо считаться





a

б

Рис. 2. Радиоавтографы контрольных (а) и опытных (б) отпечатков листьев, адсорбировавших на белках  $S^{35}$  метионин: сверху — фасоль (4-й ярус), посредине — *Aristolochia clematis*, внизу — липа



возможностью его адсорбции и неспецифического химического взаимодействия с белковыми структурами, т. е. учитывать в каждом случае соотношение между действительным включением метионина в синтез белков и неспецифическим связыванием клеточными структурами. При этом нужно иметь в виду, что переосаждение белков, применяемое в целях галактированной очистки белков от адсорбционно связанных соединений, в отношении к присоединившимся сульфаминокислотам обычно мало эффективно, так как они связываются с белками не только за счет простой адсорбции, но и в результате образования связей своими сульфгидрильными группами. Если процент включения в белки, например,  $S^{35}$ -метионина достаточно высокий (10—50%), что обычно бывает в опытах *in vivo*, то адсорбционными помехами, очевидно, можно в некоторых случаях пренебрегать. Если же в белках обнаруживаются лишь сотые и десятые доли процента добавленной аминокислоты (с учетом удельной активности, сопоставимости количеств и других факторов), а это обычное явление при исследованиях *in vitro*, то для доказательства синтеза белка в этом случае простого учета радиоактивности образцов конечно недостаточно.

Следует отметить также, что помимо чисто методического использования адсорбция меченых аминокислот белками отпечатков листьев может быть применена и для экспериментальных целей, например для сравнительного изучения концентрации белка в разных участках листьев, выявления возрастных различий адсорбционных свойств и как своего рода качественная реакция на белок.

Адсорбция радиоактивных соединений отпечатками листьев была обнаружена нами и при обработке их меченым  $P^{32}$  фосфатом натрия. В противоположность этому меченые сульфаты легко и почти нацело могут быть удалены из отпечатков при обычном промыве.

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева

Поступило  
8 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Крицман, А. С. Коникова, И. Д. Осипенко, Биохимия, 17, 488 (1952). <sup>2</sup> А. С. Коникова, М. Г. Крицман, О. П. Самарина, Биохимия, 19, 440 (1954). <sup>3</sup> А. С. Коникова, М. Г. Крицман, О. П. Самарина, ДАН, 109, 593 (1956). <sup>4</sup> В. Н. Орехович, Т. П. Курохтина, Н. Д. Буянова, Биохимия, 18, 706 (1953). <sup>5</sup> А. Г. Пасынский, М. С. Волкова, В. П. Блохина, ДАН, 101, 317 (1955). <sup>6</sup> Ж. А. Медведев, Биохимия, 21, 627 (1956). <sup>7</sup> С. Е. Шноль, Вopr. мед. хим., 1, 327 (1955). <sup>8</sup> Ж. А. Медведев, Тез. докл. на Всесоюзн. научно-техн. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Секции биологии, медицины, сел. хоз., 1957, стр. 142. <sup>9</sup> Ж. А. Медведев, Изв. ТСХА, № 3, 186 (1957). <sup>10</sup> Н. М. Сисакян, И. И. Филиппович, Биохимия, 22, 375 (1957).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Г. А. МЯСНИКОВА

**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА  $\text{Cr}^{51}$  ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
ДЕПРЕССИИ ГАЛЕНИТА И ПИРИТА ПРИ СЕЛЕКТИВНОЙ  
ФЛОТАЦИИ**

Как известно, хромат-ионы оказывают сильное депрессирующее действие на галенит и пирит при флотации. Для изучения взаимодействия меченых бихромат-иона и хромат-иона с поверхностью галенита и пирита нами впервые применен меченый хром  $\text{Cr}^{51}$ .

Работа проводилась с галенитом Березовского и пиритом Калангуйского месторождений, измельченных до  $-150 + 44 \mu$ . После изучения адсорбции хромата исследовалось распределение бихромата между продуктами пенной флотации. Количество адсорбированного хромата определялось: 1) по убыли активности в растворе и 2) непосредственным измерением активности порошков минерала.

Начальная и равновесная концентрации определялись измерением активности высушенных на воздухе аликвотных порций растворов в специальных кассетах емкостью 1 мл.

Результаты опытов по адсорбции растворенного бихромата с меченым хромом в достаточной степени описываются уравнением Фрейндлиха (рис. 1).

Здесь и в дальнейшем расчет ведется по адсорбции бихромата, хотя при адсорбции возможен переход в другие соединения. Нерастворимые соли, получаемые прибавлением двуххромовой соли металла, хромат которого нерастворим, осаждаются в виде хромата, а также иногда и основного хромата. На рис. 2 представлены экспериментально установленные зависимости адсорбции и извлечения в пенный продукт от дозировки бихромата калия.

Флотационные опыты проводились со смесью минералов с кварцем при весовом отношении минералов 1 : 1. В качестве собирателя при флотации применялся ксантогенат, в качестве пенообразователя — сосновое масло. Как видно из графика, максимальному значению адсорбции хромата галенитом и пиритом соответствует минимальное флотационное извлечение, т. е. состояние депрессии минералов.

Прочность закрепления бихромата на галените характеризуется десорбцией с применением для этого промывания адсорбента различными объемами дистиллированной воды. На рис. 3 графически изображены кривые десорбции водой. Как следует из результатов опытов, промыванием адсорбента водой можно десорбировать максимально 32—35% адсорбированного хромата от начальной концентрации 0,425 мМ/л и 35—40% от начальной концентрации 0,850 мМ/л. Приведенные данные указывают на достаточно устойчивое закрепление хромата на галените.

Далее было проведено исследование адсорбции бихромата калия галенитом в зависимости от водородного показателя среды (рН). Результаты прямого определения закрепления бихромата на галените в зависимости от рН при постоянной концентрации бихромата представлены на рис. 4. Для регулирования рН вводились едкий натр и соляная кислота. Эта зависимость в области кислых растворов в достаточной степени описывается уравнением



Фрейндлиха, а при переходе к нейтральному раствору и затем в области щелочного раствора адсорбция остается почти постоянной.

Результаты флотационных опытов \* смеси галенита и кварца этиловым ксантогенатом в присутствии бихромата калия в пределах pH от 1,8 до 7 показывают, что удельное количество бихромата (хромата), адсорбированного пенным продуктом, значительно уменьшается с понижением pH. При pH

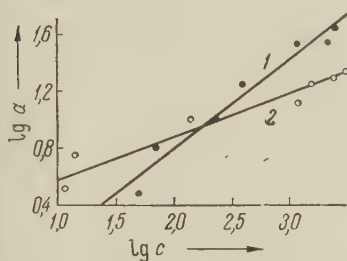


Рис. 1. Изотермы адсорбции бихромата калия (Cr<sup>61</sup>) галенитом (1) и пиритом (2)



Рис. 2. Зависимость адсорбции бихромата калия (Cr<sup>61</sup>) и выхода пенных фракций галенита и пирита от дозировки бихромата калия. 1 — адсорбция галенитом, 2 — пиритом, 3 — выход пиритного пенного продукта, 4 — выход галенитового пенного продукта

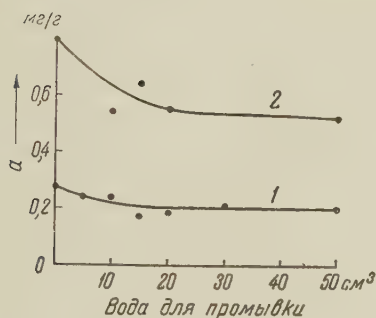


Рис. 3. Десорбция бихромата калия (Cr<sup>61</sup>) с поверхности галенита (—100 + 44  $\mu$ ) дистиллированной водой. Дозировка K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 1—750 г/т, 2—1500 г/т

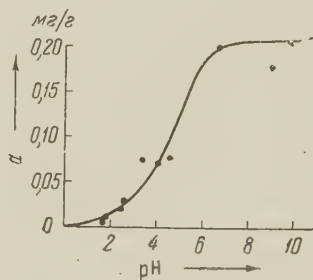


Рис. 4. Адсорбция бихромата калия (Cr<sup>61</sup>) из водного раствора галенитом (—100 + 44  $\mu$ ) в зависимости от pH среды

1,8—3,0 на поверхности галенита закрепляется весьма незначительное количество хромата; начиная с pH 5,5 оно сильно возрастает, и при pH 7,0 количество закрепившегося хромата увеличивается в 13 раз. Флотация смеси пирита и кварца при изменении pH среды от 2,2 до 12,2 показала, что в этом интервале удельное количество адсорбированного хромата значительно уменьшается с понижением pH. При значении pH 2,2 бихромат калия практически не закрепляется на поверхности пирита, при pH 12,2 количество закрепившегося хромата увеличивается в 3 раза по сравнению с закреплением при pH 4,6, т. е. без дополнительного введения в пульпу щелочи или кислоты. Таким образом, адсорбция бихромата резко снижается при pH < 6.

Необходимо отметить, что во флотационных опытах, в которых адсорбция хромата минимальна, оба сульфида (пирит и галенит) в пенный продукт извлекаются максимально, т. е. в случае минимальной адсорбции хромата депрессии этих минералов при флотации не происходит. Повышение pH среды, наоборот, способствует значительному увеличению адсорбции бихромата,

\* Флотация проводилась с введением 700 г/т бихромата, 50 г/т этилового ксантогената и 24 г/т соснового масла.

и вместе с тем извлечение сульфидов в пенный продукт значительно уменьшается.

Такая прямая зависимость результатов флотации от адсорбции ионов хрома позволяет сделать вывод, что причиной депрессии галенита и пирита хроматами можно считать образование весьма малорастворимых средних или основных хроматов на поверхности указанных минералов.

Адсорбция хромовокислой соли, несмотря на одновременное присутствие на поверхности ионов ксантогената, препятствует прикреплению частицы минерала к пузырьку воздуха. Резкое снижение закрепления хромата на сульфидах при  $pH < 6,0$  соответствует переходу в жидкой фазе хромат-иона в бихромат-ион.

Поступило  
23 IX 1957

А. Б. ВИСТЕЛИУС

## К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ДОПЕРМСКОГО ВУЛКАНИЗМА В ЗАПАДНОЙ ТУРКМЕНИИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 VII 1957)

Целью настоящей работы является выяснение вопроса о характере допермских вулканических пород Западной Туркмении, в известной мере — о последовательности их образования и глубине эрозионного среза в пермское время. Материалом для работы послужили гальки конгломератов в красноцветных отложениях возвышенности Кизыл-кия (район Туар-кыра). Как известно, указанные отложения подстилают осадки фаунистически охарактеризованного нижнего триаса <sup>(3)</sup> и содержат флору пермского облика <sup>(1)</sup>. Исследованная галька была собрана как в конгломератах красноцветной толщи, так и в базальных конгломератах триаса.

Основной материал для работы был собран в 1952 г. и дополнен в 1956 г. Гальки вулканических пород, собранные нами в пермских конгломератах и конгломератах в основании нижнего триаса имеют средний диаметр около 5 см и представлены производными кислой магмы. Мы наблюдали следующее.

**Кварцевые порфиры** в чистом виде редки. Они имеют основную массу микрофельзитовой структуры, флюидално-полосчатого сложения. Выделяющиеся в основной массе полосы облекают вкрапленники. Последние образованы кварцем, почти лишенным облачного погасания. К типичным кварцевым порфирам примыкают широко распространенные туфы. По структуре среди туфов выделяются разности витрокластического и литокластического типов. В чистом виде отмеченного типа структуры встречаются редко. Обычно порода обладает витрокластической основной массой с многочисленными обломками отдельных кристаллов и горных пород. Провести различие между фенокристами и ксенокристами очень трудно. Иногда порода переполнена теми и другими. Кристаллы в туфах часто обломаны, иногда в кварцах присутствуют участки основной массы эффузивов. Минералы, образующие отдельные кристаллы, в туфах однообразны — это кварц и полевые шпаты.

Кварц в туфах обычно чистый, незамутненный, иногда видны следы окантовки, чаще неправильной формы, обычны косые сколы. Размер вкрапленников кварца колеблется около 1 мм.

Полевые шпаты представлены плагиоклазами и калиевыми полевыми шпатами. Плагиоклазы относятся к кислым разностям с показателем преломления ниже показателя преломления пихтовой смолы, и углом симметричного угасания около  $10^\circ$ ; обычны двойники, заметно вторичное изменение минерала. Калиевые полевые шпаты отличаются бурой пигментацией, несдвоенникованы, часты пятнистые пертитовые вроски. Решетчатых разностей не встречено.

Обломки пород, встреченные в туфах, особенно разнообразны. Среди них отметим граниты гипидиоморфно-зернистой структуры, состоящие из серицитизированного альбит-олигоклаза, калиевого полевого шпата без микроклиновой решетки, бурого, пертитизированного и кварца. Обломки имеют округлую форму и достигают в длину 2 мм. Кроме гипидиоморфно-

зернистых гранитов встречены фрагменты микрогранитов того же состава но со структурой, приближающейся к аллотриоморфнозернистой. Порфириды в виде обломков в мезостазисе туфов представлены обломками основной массы. Эти обломки состоят почти целиком из микролитов плагиоклаза, раскристаллизованной основной массы. Количество микролитов иногда бывает столь велико, что образует как бы войлок, давая структуры, близкие к интерсертальной. Микролиты порфиритов сложены кислыми плагиоклазами с показателем преломления ниже показателя преломления пихтовой смолы, иногда сдвойникованными. По размеру и ориентировке микролитов выделяются два типа обломков. В первом типе микролиты достигают в длину 0,02 мм при ширине их до 0,005 мм, они ориентированы в одном направлении, образуя в пределах обломка как бы одну волну, подчеркнутую параллельным расположением их длинных осей. Второго типа порфирит образован аналогичными микролитами, но последние не превышают в длину 0,01 мм при ширине около 0,002 мм; эти микролиты образуют спутанноволокнистую массу с индивидами без видимой ориентировки. Оба типа обломков основной массы порфиритов сильно изменены, иногда окварцованы, несут выделения карбонатов. Интересно отметить, что обломки порфиритов иногда бывают окружены облегающими их кристаллами кварца и полевых шпатов. При этом создается впечатление об окружении обломка порфирита ксенокристаллами до кристаллизации мезостазиса.

Кроме отмеченных пород, в меньшем количестве в литокластических туфах и, видимо, в части кварцевых порфиров встречены: обломки бластомиелитов, состоящих из гранулированного кварца, зерна которого по плоскостям сланцеватости разделены пропластками бесцветной слюды; обломки роговиков; округлые обломки, целиком сложенные мелкими лейстами бесцветной слюды; наконец, обломки жильного кварца.

Основная масса туфов и примыкающих к ним кварцевых порфиров относительно свежа — в том смысле, что мезостазис хотя и полностью раскристаллизован, но процессы типа эпидотизации и т. п. проявления слабо. Из вторичных продуктов изменения в обломках туфов обнаружена местная карбонатизация и ороговикование. Последнее развивается вдоль трещин.

Сравнивая распространенность кварцевых порфиров и их туфов, следует отметить, что последние распространены наиболее широко, в то время как первые относительно редки.

Кроме названных продуктов эксплозионной деятельности в гальках нами отмечено следующее.

Гранофировые микрограниты характеризуются широким развитием графических сростаний кварца с полевым шпатом. Порода состоит из калиевого полевого шпата с бурым замутнением, серицитизированного альбит-олигоклаза, кварца и псевдоморфоз хлорита по зеленой слюде. Графические прорастания образуют оторочки вокруг выделения калиевого полевого шпата. Весьма близка к грансировым микрогранитам порода аналогичного минералогического состава, но без графических прорастаний и со сферолитами полевых шпатов в основной массе. Сферолиты крупнее индивидуальных выделений кварца и полевого шпата. Указанного типа породу можно назвать сферолитовым гранитпорфиром. К сферолитовым гранитпорфирам тесно примыкают породы типа кварцевых сферолитовых кератофиров. Последние отличаются от сферолитовых гранитпорфиров наличием вкрапленников кварца, часто срастающихся каймами калиевых полевых шпатов сферолитового строения.

Малхиты представлены тонкозернистыми, полнокристаллическими породами. В основной массе, сложенной мелкими выделениями плагиоклазов, карбонатов и вторичного кварца, располагаются вкрапленники. Последние образованы кислыми плагиоклазами, сдвойникованными из широких индивидов, серицитизированных и карбонатизированных. Иногда встречаются лейстовидные агрегаты карбонатных зерен, срезанные под



углами, близкими к 60 и 120°. Внутри указанных агрегатов карбонатных зерен, имеющих ромбовидное поперечное сечение, встречаются редкие зерна вторичного кварца. Судя по отмеченным лейстовидным агрегатам, в породе первоначально имелась роговая обманка, что позволяет отнести ее к малохитам. Кроме отмеченных минералов в породе рассеяны выделения апатита и рудных минералов.

Обломки кварцевых жил с турмалином сложены белым, молочным кварцем, с зернами различной крупности. Турмалин образует веерообразные выделения шестоватых кристаллов с общим центром для всего веера. Кристаллы турмалина зонально окрашены: части, примыкающие к общему центру расхождения кристаллов, плеохроируют от синего до желтоватого цвета, концы выделений окрашены в зеленый цвет. Пустоты, встречающиеся между кристаллами кварца, заполнены карбонатами. При этом выделяется два типа карбонатов: первый тип представлен идиоморфными, ромбоздрическими выделениями, второй — крупными кристаллами неправильной формы, включающими первый тип в виде пойкилитовых вкрапков.

Приведенное описание пород позволяет сделать следующие выводы.

1. В результате вулканической деятельности были образованы граниты, порфириды, кварцевые порфиры и продукты гидротермальной деятельности, сопровождавшие вулканическую активность. При этом, как показывают наблюдения над литокластическими туфами, наиболее древними породами были граниты и порфириды. Как граниты, так и порфириды были пронзаны кварцевыми порфирами.

2. Глубина эрозионного среза допермских вулканических образований в пермское время была невелика, так как, с одной стороны, размывались сравнительно слабо измененные туфы, а с другой — разрушению подвергалась жильная система, сопровождающая вулканическую деятельность и скорее говорящая о не слишком больших глубинах ее образования.

3. Исследованные нами породы и общий характер вулканической деятельности чрезвычайно близки к таковым, отмеченным М. А. Романовой для района г. Красноводска (<sup>4</sup>). Следует также подчеркнуть, что приводимый М. А. Романовой возраст исследованных ею пород — каменноугольный период — очень хорошо увязывается с нашими данными, которые, хотя и не определяют нижней возрастной границы изученных нами вулканических образований, но фаунистически документируют их верхний предел.

Лаборатория аэрометодов  
Академии наук СССР

Поступило  
15 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Вистелиус, А. Д. Миклухо-Маклай, В. Н. Рябинин, ДАН, 90, № 2, 231 (1953). <sup>2</sup> Н. П. Луппов, Тр. ВГРО, в. 269 (1932). <sup>3</sup> Л. Д. Кипарисова, В. С. Курбатов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 76 (1952). <sup>4</sup> М. А. Романова, ДАН, 117, № 5 (1957).

М. А. РОМАНОВА

## О ВОЗРАСТЕ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ОКРЕСТНОСТЕЙ г. КРАСНОВОДСКА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 VII 1957)

В настоящей статье разбирается вопрос о возрастном положении гранитоидов Красноводского района, а также уточняется петрографический состав магматических пород этой провинции. Материалом для статьи послужили сборы, выполненные в 1956 г. и обработанные зимой 1957 г.

Работа предшественников и произведенные нами наблюдения показывают, что в районе г. Шах-Адам, на п-ове Уфра и о. Даг-Ада в пределах относительно небольших площадей обнажаются различные магматические породы. Здесь распространены биотитовые граниты, гранофировые граниты, пироксеновые порфириды и их туфы, кварцевые порфиры и их туфы, диориты и габбро-диориты, а также даечные породы.

Первые сведения о существовании выходов грубозернистых гранитов на морском побережье от Красноводска до Б. Балхана сообщены в 1834 г. Эйхвальдом<sup>(10)</sup>. В 1838 г. эти сведения подтверждены Фелькнером и в 1870 г. Кошкулем<sup>(3)</sup>, считавшими их третичными или четвертичными образованиями. Петрографическое описание порфиритов и фельзит-порфиров приведено Е. Титце<sup>(11)</sup>, высказавшимся о доюрском возрасте этих пород, и А. Зайцевым<sup>(2)</sup>, отнесшим их образование к дотретичному времени. В работе 1956 г. К. Машрыков<sup>(5)</sup>, исходя из региональных данных и полевых наблюдений над гранитами Б. Балхана, считает их нижнеюрскими образованиями. Е. А. Худобина<sup>(9)</sup> для района Красноводска выделяет шесть этапов внедрения магматических пород, относя их к досреднеюрским. И, наконец, Н. П. Луппов<sup>(4)</sup>, не приводя точных данных, разбивает формирование данного магматического комплекса на три этапа: палеозойский или докембрийский — внедрение гранитной магмы, среднепалеозойский — излияние порфиритов и верхнепалеозойский — образование порфировых жил.

Полевые наблюдения, петрографические и химические анализы исследуемых пород позволили установить следующий порядок формирования пород в красноводской магматической провинции: биотитовые и гранофировые граниты, кварцевые порфиры и их туфы, пироксеновые порфириты и их туфы, кварцевые диориты и габбро-диориты, жильные породы типа кератофиров и лампрофиров.

Указанные взаимоотношения пород документируются тем, что обломки гранитов содержатся в изобилии в кварцевых порфирах (о. Даг-Ада) и в порфиритах (п-ов Уфра). В туфах порфиритов весьма обычны обломки кварцевых порфиров. Интрузия габбро-диоритов, обнажающаяся к западу от Красноводска, в контакте с порфиритами приобретает более мелкозернистую структуру. Дайки гранит-порфиров и сферолитовых кератофиров секут все магматические образования и сами, в свою очередь, пересекаются дайками лампрофиров.

Анализируя данные, приведенные в табл. 1—3, можно убедиться, что все изученные нами породы представляют единую эволюционную серию от более кислых к более основным разностям, или от гранитов через анде-

## Минералогический состав пород

| № образца | Порода                          | Кварц | Существенно-кальцевые полевые шпаты | Плагноклазы | Слюда | Амфиболы | Пироксены | Акцессорные | Стекло |
|-----------|---------------------------------|-------|-------------------------------------|-------------|-------|----------|-----------|-------------|--------|
| ША-1      | Гранит г. Шах-Адам              | 28,7  | 36,8                                | 30,6        | 0,8   | 3,0      | —         | 0,1         | —      |
| УФ-8      | Гранофировый гранит п-ва Уфра   | 39,6  | 44,9                                | 15,1        | 0,3   | —        | —         | 0,1         | —      |
| Д-1       | Кварцевый порфир о. Даг-Ада     | 20,3  | 10,6                                | 18,3        | —     | 0,7      | —         | 3,9         | 46,2   |
| УФ-1      | Пироксеновый порфирит п-ва Уфра | —     | —                                   | 25,9        | —     | 2,7      | 3,1       | 3,5         | 64,8   |
| УФ-2      | Туф порфирита                   | —     | —                                   | 43,4        | 1,1   | 2,6      | 2,5       | 3,5         | 46,9   |
| УФ-10а    | " "                             | —     | 5,2                                 | 51,1        | —     | 7,6      | —         | 2,0         | 34,1   |
| УФ-10     | " " из контакта с гранитами     | 39,8  | 37,0                                | 22,8        | 0,4   | —        | —         | —           | —      |
| УФ-11     | То же                           | —     | 65,1                                | 1,4         | 0,4   | —        | —         | 0,2         | 32,9   |
| ША-5      | Кварцевый диорит                | 24,3  | 9,6                                 | 52,2        | 0,5   | 12,2     | —         | 1,2         | —      |
| ША-8      | Амфиболовое габбро              | 3,6   | 3,9                                 | 69,8        | 1,7   | 10,8     | 1,2       | 3,6         | —      |
| ША-3      | Дайка сферолитового кератофира  | 10,7  | 46,6                                | 11,9        | 1,0   | —        | —         | 0,9         | 28,9   |
| УФ-3      | То же                           | 9,4   | 67,3                                | 15,0        | 8,2   | —        | —         | 0,1         | —      |
| УФ-9      | Дайка единита                   | —     | —                                   | 37,4        | 13,2  | 12,6     | 23,7      | 9,6         | —      |
| УФ-9а     | " " из эндо-контакта            | —     | —                                   | 44,3        | 6,4   | 9,6      | —         | 8,9         | 30,8   |

Таблица 2

## Состав полевых шпатов

| № шлифа | Порода                         | №№ замеренных плагиоклазов     | Средний состав плагиоклазов | Законы двойникования                          |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| ША-1    | Гранит (адамеллит)             | 11, 18, 23, 29, 30, 33         | 24                          | Альбитовый, альбит-карлсбадский               |
| УФ-8    | Гранофировый гранит            | 8, 11, 17, 18, 27, 36, 38      | 24                          | Карлсбадский, бавенский                       |
| Д-1     | Кварцевый порфир               | 30, 33, 35, 36, 37, 38, 40     | 38                          | Альбитовый, альбит-карлсбадский, карлсбадский |
| УФ-1    | Пироксеновый порфирит          | 36, 36, 40, 48, 52, 53, 54     | 47                          | Альбитовый, карлсбадский, манебахский         |
| УФ-2    | Туф порфирита                  | 44, 75, 76, 77, 79             | 70                          | Манебахский, карлсбадский                     |
| ША-5    | Кварцевый диорит               | 34, 36, 50, 52, 56, 59, 64     | 58                          | Карлсбадский, альбитовый, эстерель            |
| ША-8    | Амфиболовое габбро             | 40, 41, 50, 67, 68, 69, 71, 80 | 67                          | Карлсбадский, альбит-карлсбадский             |
| ША-3    | Дайка сферолитового кератофира | 1, 1, 2, 3, 8, 12, 16, 18      | 10                          | Альбитовый, бавенский                         |
| УФ-3    | То же                          | 1, 2, 3, 4, 7, 10, 11          | 5                           | Альбит-карлсбадский, карлсбадский             |
| УФ-9    | Дайка единита                  | 30, 36, 53, 53, 54, 59, 75     | 53                          | Эстерель, альбит-карлсбадский                 |

зиты к габбро-диоритам. Эта же эволюция отчетливо прослеживается по составу плагиоклазов перечисленных пород: в гранитах их средний состав отвечает № 24, в кварцевых порфирах — № 38, в порфиритах — № 47, в кварцевых диоритах — № 53 и в амфиболовом габбро — № 67 (табл. 2).

Кроме того, все охарактеризованные представители магматических пород обнажаются на небольших площадях, в пределах которых они тесно пере-



## Химический состав пород (в процентах)

| №№ п. п. | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | п.п. | H <sub>2</sub> O+110° | Сумма  | Тип магмы и компоненты по А. Н. Заварицкому а : с : b : s ; c |
|----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|------|-----------------------|--------|---------------------------------------------------------------|
| 1        | 70,10            | 0,25             | 16,26                          | 0,66                           | 1,56 | 0,06 | 1,54 | 2,40 | 3,28              | 2,86             | 1,35 | 0,18                  | 100,50 | Щелочноземельный гранит<br>11,0:2,8:8,9:77,3;<br>+30,8        |
| 2        | 64,10            | —                | 19,39                          | 6,57                           | —    | —    | 2,11 | 5,11 | 3,80              | 2,22             | 0,99 | —                     | 104,29 | Андезит<br>11,7:6,4:11,1:70,8;<br>+11,8                       |
| 3        | 62,26            | —                | 10,68                          | 11,65                          | —    | —    | 1,71 | 3,50 | 2,50              | 5,58             | 2,21 | —                     | 100,09 | Андезит<br>13,5:0,3:16,5:69,7;<br>+11,4                       |
| 4        | 62,21            | —                | 19,24                          | 2,30                           | 2,25 | —    | 1,75 | 3,64 | 3,67              | 3,20             | 1,28 | 0,15                  | 99,69  | Андезит<br>12,8:4,5:11,2:71,5;<br>+12,9                       |
| 5        | 44,80            | 1,10             | 20,68                          | 6,61                           | 5,62 | 0,10 | 2,05 | 8,57 | 2,54              | 0,94             | 7,00 | 0,20                  | 100,21 | Габбро-диорит<br>8,3:17,5:12,3:61,9;<br>—5,1                  |
| 6        | 75,14            | —                | 14,33                          | 3,00                           | —    | —    | 0,20 | 1,52 | 3,46              | —                | —    | —                     | 97,65  | —                                                             |

Примечание. 1 — Биотитовый гранит г. Шах-Адам, к СЗ от Красноводска. Коллекция М. А. Романовой, аналитик Н. В. Лодочникова, 1956 г. 2 — Порфирит около г. Красноводска (12). 3 — Кварцево-диоритовый порфирит г. Шах-Адам (2). 4 — „Кератофир“ г. Шах-Адам (?). 5 — Лабрадоритовый порфирит западной части г. Шах-Адам (?). 6 — Фельзит-порфир к северу от дороги на Красноводск (12).

межаются между собой. Приведенные данные могут служить доказательством единства магматического очага, и, надо полагать, что образование красноводской магматической провинции протекало в пределах одной крупной фазы вулканической деятельности.

Для выяснения возрастного положения исследованных пород нами было произведено определение абсолютного возраста гранитов по аргоновому методу, при этом граниты были выбраны как наиболее ранние представители этой провинции, характеризующие главный тип магматического очага. Кроме того граниты были удобны для определения абсолютного возраста, так как содержали свежую бесцветную слюду.

Для анализа взята проба светло-серого среднезернистого гранита в каменоломне на северо-восточном склоне г. Шах-Адам. Гранит этот разбит системой трещин на отдельности, вдоль которых слабо грейзенизирован. По минералогическому составу данный гранит (табл. 1, ША-1) принадлежит к адамеллитам, тип II (231) по классификации Чейза (10). Химический анализ (табл. 3, № 1) показал, что, по классификации А. Н. Заварицкого, это щелочноземельный гранит, переходный к адамеллиту, пересыщенный глиноземом\*.

Отобранная проба гранита весом около 2 кг была раздроблена до 70 меш. Обогащение слюдой производилось на вибрационном столе с наклоном плоскости 10°, полученный концентрат слюды очищали на электромагните марки БИТ-2 при напряжении 20—22 в и силе тока 8 а. Для контроля полученный концентрат слюды просматривали под бинокуляром.

Определение абсолютного возраста слюды выполнено в Лаборатории геологии докембрия АН СССР с контролем состава аргона на масс-спектрометре МС-2М. Данные с расчетом возраста, любезно вычисленные Э. К. Герлингом, приводим ниже:

| K, г/г | K <sub>40</sub> , г/г | Ag <sub>40</sub> см <sup>3</sup> /г | Ar <sub>40</sub> /K <sub>40</sub> | Возраст (абсолютных лет) |
|--------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 0,0598 | 7,18·10 <sup>-6</sup> | 6,62·10 <sup>-5</sup>               | 9,1                               | 250·10 <sup>6</sup>      |

\* Пересыщение глиноземом характерно для всех разновидностей пород красноводской магматической провинции.



Абсолютный возраст красноводских гранитов исчисляется, таким образом,  $250 \cdot 10^6$  лет, что отвечает карбону.

Следует отметить, что полученные нами определения абсолютного возраста увязываются с наблюдениями А. Б. Вистелиуса <sup>(1)</sup> над составом галек в пермских и триасовых конгломератах района Кызыл-Кия (в 100 км восток-северо-восточнее Красноводска), где в отмеченных конгломератах наблюдались почти все разновидности пород, изученных нами в районе Красноводска, с теми же, что и у нас, типичными микроструктурами и возрастными взаимоотношениями.

Лаборатория аэрометодов  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Б. Вистелиус, ДАН, 117, № 5 (1957). <sup>2</sup> А. Зайцев, Тр. Общ. естествоиспыт. при Казанск. унив., 13, 2 (1884). <sup>3</sup> Фр. Кошкуль, Изв. Географ. общ., 6, 7 (1870). <sup>4</sup> Н. П. Луппов, Тр. Инст. геологии АН ТуркмССР, 1 (1956). <sup>5</sup> К. Машрыков, Тр. Инст. геологии АН ТуркмССР, 1 (1956). <sup>6</sup> Д. В. Наливкин, Н. П. Луппов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1936). <sup>7</sup> П. Низковский, Изв. Петроградск. политехн. инст., отд. техн. естеств., 23, 1 (1915). <sup>8</sup> Л. А. Никитюк, Тр. Всесоюзн. геол.-разв. общ., в. 179 (1932). <sup>9</sup> Е. А. Худобина, Тр. Инст. геологии АН ТуркмССР, 1 (1956). <sup>10</sup> F. Chayes, Geol. Mag., 94, 1 (1957). <sup>11</sup> K. Eichwald, Reise auf dem Caspischen Meere und in den Caucasus, Stuttgart—Tübingen, 1, 8, 1834. <sup>12</sup> E. Titz, Jahrb. des Keis. Kön. Geol. Reichsanstalt, 27, H. 1 (1877).

Н. В. ГОРЛОВ и Г. Ф. СИМОНОВА

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ МУСКОВИТА В ПЕГМАТИТАХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО БЕЛОМОРЬЯ

(Представлено академиком А. А. Полкановым 7 VI 1957)

Архейские слюдоносные пегматиты Северной Карелии и юго-запада Кольского полуострова обнаруживают в своем внутреннем строении минеральном составе существенные отличия от обычных, практически бесслюдных гранитных пегматитов «чистой линии». Они классифицируются по признаку состава полевых шпатов <sup>(1)</sup>, или же при установлении типов жил учитываются слюды <sup>(2)</sup>. Наиболее распространен первый признак, на основании которого пегматитовые жилы Беломорья подразделяются на I — плагиоклазовые, II — смешанные, в составе которых участвуют как микроклин, так и плагиоклаз, и III — микроклиновые. II тип пегматитовых жил на основании количественного соотношения плагиоклаза и микроклина иногда разделяют на подтипы — 1) существенно-плагиоклазовый (плагиоклаза значительно больше микроклина), 2) микроклин-плагиоклазовый (плагиоклаз и микроклин присутствуют примерно в равных количествах) и 3) существенно-микроклиновый (микроклин преобладает над плагиоклазом).

Обобщение материалов собственных исследований слюдоносных пегматитов, сопровождавшееся изучением архивных материалов, машинописной и опубликованной литературы по пегматитам северо-западного Беломорья, позволило авторам настоящей статьи установить определенную зависимость пространственного размещения и степени развития мусковита от особенностей внутреннего строения и состава жил, относящихся к различным перечисленным типам и подтипам. Кроме того, намечались общие закономерности в развитии слюдоносных пегматитовых жил от простых к дифференцированным или зональным, дающие возможность рассматривать каждый отдельно взятый тип (и подтип), как отражение одной из стадий процесса формирования слюдоносной жилы смешанного состава и сложного строения. Систематизация этих данных и является задачей предлагаемой статьи.

Главная масса мусковита в жилах северо-западного Беломорья находится в сростании с кварцем, в форме кварц-мусковитового агрегата. В принятой схеме типов пегматита (см. рис. 1) этот агрегат выделен от других разновидностей мусковита, которые, как и В. Д. Никитин <sup>(3)</sup>, мы относим к более поздним генерациям.

I тип — плагиоклазовые жилы. Они бывают пластовыми, а также секущими, лежащими в линейности <sup>(4)</sup>. Характерной особенностью пегматитов I типа является сравнительная бедность минерального состава. Главными минералами жил являются: плагиоклаз (олигоклаз №№ 18—28), кварц, мусковит и в качестве примесей — гранат, турмалин, биотит, апатит.

Плагиоклазовые жилы могут быть бесслюдными и слюдоносными. Пегматиты бесслюдные (рис. 1, I—I') отличаются мелко- и среднезернистым строением; структуры их обычно ортотектитовая, аплитовидная и пегматитовидная. Слюдоносные плагиоклазовые жилы можно подразделить на

1) жилы с кварц-мусковитовым агрегатом в краевых зонах (2—2), 2) жилы с мусковитом в осевой части (3—3), 3) жилы с мусковитом в осевой и в при-  
контактной частях (4—4).

К слюдоносным плагиоклазовым жилам первого подтипа относятся некоторые жилы месторождений Ёнского и Келес-Уайв (Кольский полуостров); к жилам второго подтипа — многие жилы тех же месторождений и Руби-  
нового, а в Северной Карелии некоторые жилы месторождений Малиновая Варака, Перти-Варака и Лоухского куста месторождений. Жилы третьего подтипа иногда достигают крупных размеров (Ёнское месторождение).

Пегматит слюдоносных плагиоклазовых жил обладает среднезернистым строением и пегматоидной структурой. Граница между собственно пегматитом и агрегатом кварца и мусковита отличается неровностью, извилистостью. Кварц совместно с мусковитом образуют бухтообразные заходы в пегматит, «разъедая» плагиоклаз; последний часто присутствует в агрегате кварца и мусковита в реликтовых зернах. Плагиоклаз часто переполнен мирмецитовыми вростками кварца. В целом характер взаимоотношения плагиоклазового пегматита с зонами развития кварца и мусковита свидетельствует о метасоматическом образовании последних, т. е. о гидролизе плагиоклаза.

II тип — жилы смешанного состава. В Карелии и на Кольском полуострове они более всего распространены. По отношению к слоистости вмещающих пород жилы этого типа могут занимать как согласное, так и секущее положение. По отношению к линейным текстурам гней-

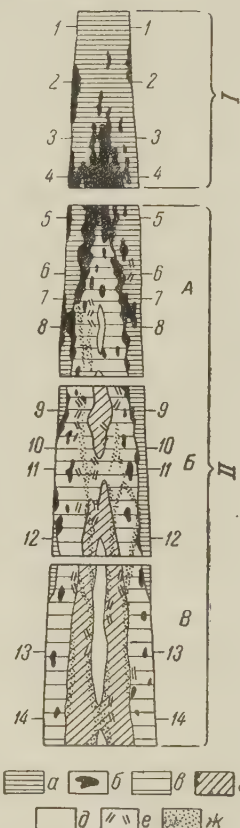


Рис. 1. Схема типов слюдоносных пегматитов Беломорья. I — плагиоклазовые пегматиты; II — смешанные пегматиты: А — существенно-плагиоклазовые, Б — плагиоклаз-микроклиновые, В — существенно-микроклиновые. а — плагиоклазовый пегматит; б — кварц-мусковитовый агрегат; в — смешанный пегматит; г — микроклиновый пегматит; д — кварц; е — мусковит поздних генераций; ж — зоны альбитизации полевых шпатов и «трещинной» метасоматической минерализации

сов они могут быть лежащими в линейности и нормальными к ней. Наиболее крупными являются жилы последней группы (4).

Минеральный состав смешанных пегматитовых жил более сложен в сравнении с составом плагиоклазовых жил. Значительное развитие в них получают метасоматически образованные апатит, гранат, турмалин, различные редкие минералы, альбит, а также слюды поздних генераций (3).

Внутреннее строение слюдоносных жил смешанного состава, как правило, зональное, дифференцированное. Главными зонами являются (от контактов к оси жилы): 1) зона плагиоклазового пегматита, 2) зона пегматита смешанного состава, 3) зона микроклинового пегматита. Кварц-мусковитовый агрегат тяготеет к внутренней границе зоны плагиоклазового пегматита и присутствует в зоне смешанного пегматита в форме разрозненных гнезд. В соответствии с имеющимися данными он является продуктом гидролиза плагиоклаза. Микроклин же ведет себя как поздний минерал не только по отношению к плагиоклазу, метасоматически замещая этот минерал, но нередко и к продуктам гидролиза плагиоклаза — кварцу и мусковиту, присутствуя в просечках и метасоматических жилках внутри кварц-мусковитового агрегата (5).



А. Существенно-плагиоклазовые жилы, содержащие микроклин в ничтожных количествах, имеют такое же строение, что и жилы плагиоклазового состава (см. рис. 1, 5—5). Жилы, в которых микроклин содержится в больших количествах, обладают более сложным зональным строением (6—6). Первой, краевой, зоной иногда является кварц-мусковитовый агрегат (7—7). Обычно же внешняя зона представлена пегматитом плагиоклазового состава (6—6). Следующая к оси жилы зона представлена пегматитом смешанного состава, в котором плагиоклаз часто прорастает мирмекитоподобными вростками кварца, а микроклин нередко характеризуется письменной структурой. Кроме того, иногда присутствует зона микроклинового пегматита, представленная единичными блоками микроклина. В срединной части жил может получить развитие кварцевая «ось». Кварц-мусковитовый агрегат, если развит, располагается в главной массе вдоль границ зон плагиоклазового и смешанного пегматита, а при отсутствии первой зоны может расположиться в краевой части жильного тела (8—8).

В качестве примера слюдоносных существенно-плагиоклазовых жил можно назвать некоторые жилы месторождений Ёнского, Реколатвинского, Келес-Уайв, Слюдо-Вараки, Перти-Вараки, Малиновой Вараки и многих месторождений побережья озера Лоухского.

Б. Плагиоклаз-микроклиновые жилы, характеризующиеся примерно равным содержанием плагиоклаза и микроклина, имеют в общих чертах то же внутреннее строение, что и жилы существенно-плагиоклазовые (см. схему, 9—9; 12—12). Главное отличие заключается в большем развитии зоны пегматита микроклинового состава и в меньшей мощности зоны плагиоклазового пегматита. В некоторых случаях в таких жилах отсутствуют плагиоклазовые (10—10), а иногда и плагиоклазовые, и микроклиновые (11—11) зоны. Кварц-мусковитовый агрегат в жилах также тяготеет в основном к внутренней границе зоны плагиоклазового пегматита, однако значение его в объеме жильной массы снижается. Он образует мелкие изолированные гнезда внутри зоны пегматита смешанного состава и несколько более крупные на границе этой зоны с зоной плагиоклазового пегматита.

К плагиоклаз-микроклиновым жилам в частности относятся жила № 8 месторождения Келес-Уайв и многие другие жилы Ёнского района, а в Северной Карелии — некоторые жилы месторождения Хето-Ламбино.

В. Существенно-микроклиновые жилы. В них оторочки плагиоклазового пегматита чаще отсутствуют и в контактах развит пегматит зоны смешанного состава (13—13, 14—14). Кварц-мусковитовый агрегат образует гнезда очень небольшой величины, и содержание мусковита в таких жилах является еще более низким. Зона микроклинового пегматита, характеризующегося блоковыми структурами, отличается значительной мощностью. Нередко большое развитие получает кварцевая «ось»\*. Смешанные пегматитовые жилы рассматриваемого подтипа (как и других) часто содержат слюды поздних генераций (мусковит, биотит), образование которых связано с процессами метасоматического замещения вдоль трещин в уже сформированных твердых телах пегматита (см. схему). Мусковит этих поздних генераций в некоторых жилах имеет промышленное значение, но в главной массе он низкого качества и мелкий. Широко проявлены в таких жилах процессы альбитизации.

Изложенные данные по строению и составу слюдоносных жил Беломорья позволяют заключить, что наибольший практический интерес (в отношении мусковита, находящегося в срастании с кварцем) представляют некоторые разновидности пегматитовых жил плагиоклазового типа и жилы существенно-плагиоклазового подтипа смешанных пегматитов. В них кварц-мусковитовый агрегат может слагать сплошные зоны или крупные гнезда. В жилах 2-го и 3-го подтипов смешанных пегматитов кварц-мусковитовый агрегат

\* Строение жил этого подтипа близко к строению гранитных пегматитов четвертого типа классификации К. А. Власова (6).



присутствует в меньших, часто непромышленных, количествах в форме разрозненных гнезд. Нередко крупные жилы этих двух подтипов разрабатываются комплексно — на мусковит (как в сростании с кварцем, так и поздних «трещинных» генераций) и керамическое сырье.

Возвращаясь к классификации слюдоносных пегматитовых жил, подчеркнем, что в том виде, как она графически отображена на рис. 1, она соответствует истинной вертикальной зональности в одних случаях до средних, в других — до нижних горизонтов многих дифференцированных жил, например жил 3 месторождений Келес-Уайв и 7 Ёнского.

Из описания можно также видеть, что приведенная схема отражает, по существу, несколько последовательных стадий формирования смешанной слюдоносной жилы сложного строения. Ранняя стадия, соответствующая пегматиту плагиоклазового состава, отвечает процессу обычной раскристаллизации алюмосиликатного расплава, не содержащего или почти не содержащего калий (1—1). В течение этой стадии мусковит не возникает. Образованию кварц-мусковитового агрегата соответствует последующая стадия (2—2, 3—3, 4—4), отличительной чертой которой является широкий гидролиз плагиоклаза. Гидролиз происходит в процессе взаимодействия плагиоклазового пегматита с жидким метасоматизирующим материалом, несущим калий в каких-то незначительных концентрациях. Смешанные слюдоносные пегматитовые жилы сложного зонального строения (тип II, подтипы А, Б, В) отвечают последовательно поздним стадиям перекристаллизации, которые отличаются все более и более высоким содержанием калия в метасоматизирующем материале. В этих условиях процесс гидролиза плагиоклаза протекает лишь узко локально, уступая место образованию калиевого полевого шпата путем метасоматического замещения плагиоклаза и иногда минералов ранее сформированного кварц-мусковитового агрегата. Самые поздние стадии характеризуются процессами альбитизации и метасоматического минералообразования (в том числе и мусковита) по трещиноватости внутри затвердевшего тела пегматита.

Лаборатория геологии докембрия  
Академии наук СССР  
Трест Ленгеолнеруд

Поступило  
24 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Л а б у н ц о в, Пегматиты СССР, 2, Изд. АН СССР, 1939. <sup>2</sup> Г. Н. Б у н т и н, Уч. зап. ЛГУ, № 16 (1937). <sup>3</sup> В. Д. Н и к и т и н, Уч. зап. Ленингр. горн. инст., 2, в. 2 (1952). <sup>4</sup> Н. В. Г о р л о в, ДАН, 107, № 4 (1956). <sup>5</sup> Н. В. Г о р л о в, Г. Ф. С и м о н о в а, Зап. Всесоюз. минерал. общ., № 6 (1957). <sup>6</sup> К. А. В л а с о в, ДАН, 53, № 9 (1946).



В. Ф. ГОРБЕНКО

**PSEUDOSPIROPLECTINATA — НОВЫЙ РОД ФОРАМИНИФЕР  
ИЗ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО  
ДОНБАССА**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 22 VII 1957)

Наиболее детальное изучение видового состава фауны фораминифер верхнего мела северо-западной окраины Донбасса было проведено в 1951—1952 гг. Ю. Р. Коноплюной<sup>(4,5)</sup>, а затем в 1953—1956 гг. автором данной статьи<sup>(1,2)</sup>.

В процессе микропалеонтологических исследований, наряду с ранее известными видами, нами были обнаружены особи, описание которых в существующей литературе отсутствует. Среди них весьма интересными являются экземпляры, имеющие ряд характерных признаков, которые дают основание для выделения нового рода\*. Обоснование выделяемого рода приводим ниже.

Сем. VERNEUILINIDAE CUSHMAN, 1928

Род *Pseudospiroplectinata* gen. nov.

Тип рода. *Pseudospiroplectinata plana* gen. et sp. nov., Верхний сеноман северо-западной окраины Донбасса.

Д и а г н о з. Раковинка совершенно плоская, продолговатая, на ранней стадии трехрядная, затем переходит в двухрядную и однорядную. Устье округлое, терминальное, расположено на короткой шейке. Стенка известковая, матовая.

Сходство и различия. Характер расположения камер несколько приближает этот род к роду *Gaudryinella* Plummer, 1931, но отличается от последнего сильной уплощенностью раковинки и почти полным отсутствием кремнистых образований в ее строении. Напоминает он также *Spiroplectinata* Cushman, 1927, однако выделяемый род на ранней стадии построен трехрядно, а не спирально, и агглютинация его стенок совершенно незначительная.

Найденные шесть экземпляров описываемого рода принадлежат одному виду.

*Pseudospiroplectinata plana* gen. et sp. nov.

Рис. 1 а, б, в,

О р и г и н а л. Хранится в коллекции автора № 22/8 и во Всесоюзном научно-исследовательском геологоразведочном институте, Харьковская обл., Петровский район. Верхний сеноман.

Д и а г н о з. Раковинка плоская, построена трехрядно, затем двурядно и однорядно. Продолговатая -- в виде запятой. Устье овальное, на шейке.

\* При выделении нового рода автор получил ряд ценных консультаций у В. Т. Балахматовой, Н. К. Быковой, В. П. Василенко, Н. А. Волошиновой, Л. Г. Даин, Н. Н. Субботиной, Т. И. Шлыковой.

**Описание.** Раковинка сильно уплощенная, вытянутая по оси, на поминая запятую, постепенно расширяющаяся проксимально к дистальному концу. Начальные камеры сложены в трехрядную серию, более поздние в двухрядную, а затем однорядную. Трехрядная серия состоит, обычно, из 4—6 камер в каждом ряду и имеет в поперечном сечении форму равнобедренного треугольника, стороны которого слегка вогнуты. Число камер, составляющих двухрядную часть раковинки, колеблется от 5 до 10 в ряду.



Рис. 1. *Pseudospiroplectinata plana* gen. et sp. nov. *a* — вид с боковой стороны, *б* — вид с периферического края, *в* — вид с устьевой поверхности

В однорядной серии насчитывается 5—6 камер. Камеры широкие, низкие, имеют параллелепипедальную форму и наклонены к осевой линии под углом, примерно,  $45^\circ$ . В однорядной части камеры располагаются дугообразно одна на другой.

Внутренние края камер трехрядной серии образуют прямую шовную линию, тогда как в двухрядной части шов zigзагообразный. Септальные швы широкие, плоские, слегка углубленные. Устье овальное, расположено терминально на короткой шейке. Стенка в основном известковистая, с незначительной примесью аморфного кремнезема, в который включены зерна кварца, характеризующиеся волнистым угасанием.

**Размеры.** Длина 0,63—1,25 мм, ширина (наибольшая) 0,2—0,4 мм, толщина 0,03—0,12 мм.

**Замечания и сравнения.** Основные видовые признаки встреченных нами особей довольно постоянны. Изменчиво число камер в трехрядной серии, однако оно никогда не превышает шести. Виды, подобные описанному, в литературе не известны.

**Возраст и распространение.** Верхний сеноман. Встречается на северо-западной окраине Донецкого кряжа.

**Местонахождение.** Харьковская обл., Петровский район, с. Байдаки и Изюмский район, с. М. Камышевах.

Харьковский горный институт

Поступило  
18 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Горбенко, ДАН, 106, № 1 (1956). <sup>2</sup> В. Ф. Горбенко, Стратиграфия и тектоника верхнемеловых отложений зоны развития куполовых структур северо-западной окраины Донецкого кряжа, Автореферат диссертации, 1956. <sup>3</sup> Б. М. Келлер, Бюлл. МОИП, 13 (4) (1935). <sup>4</sup> О. Р. Коноплина, Геол. журн., 11, в. 4 (1951). <sup>5</sup> О. Р. Коноплина, Геол. журн., 12, в. 1 (1952). <sup>6</sup> М. Д. Метальников, Сборн. Перспективы водоснабжения Донбасса, 1933. <sup>7</sup> В. Я. Яковлев, Тр. Харьков общ. испыт. природы, 24 (1890).



ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Б. ДУБНИН

ОБ ОРИЕНТАЦИИ ГОЛОВНОГО КОНЦА У ДЕВОНСКИХ  
ПИКНОГОНОВ РОДА PALAEOISORUS И ПОЛОЖЕНИИ ИХ  
В СИСТЕМЕ ARTHROPODA

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 31 VII 1957)

Из нижнего девона Германии были описаны интереснейшие вымершие пикногоны (<sup>1-5</sup>), дающие возможность уточнить систематическое положение класса Rantopoda в системе типа Arthropoda и надтипа Articulata (рис. 1). Подобное уточнение было до настоящего времени невозможным вследствие ошибки, допущенной в трактовке переднего и заднего концов у *Palaeoisorus problematicus*; Бройли (<sup>4, 5</sup>), а за ним другие исследователи (<sup>6-12</sup>), принимали за хобот животного узкий и тонкий «вырост», состоящий из 5 сегментов. На основании этого род *Palaeoisorus* был противопоставлен другим *Ruspogonides* и обособлен в группу с неясным систематическим положением (<sup>10</sup>).

Изучение морфологии *P. problematicus* показало, что пятисегментный «хобот» животного является его брюшком. Это подтверждается характером расположения ног относительно продольной оси тела, наличием по бокам сегментов брюшка волосков, вершинами направленных назад и образующих на конце суженного последнего сегмента брюшка пучок (рис. 1 В; подобное расположение волосков на «сосущем хоботке» биологически не оправдано!), присутствием позади истинного мягкого (как и у всех современных пикногонов) складчатого и бульбовидного хобота трех самостоятельных сегментов, соответствующих сегментам хелифор, пальп и яйценосцев (эти конечности на отпечатках не сохранились; рис. 1). Четвертый сегмент тела у *Palaeoisorus* достигал значительных размеров; к нему причленялась пара ходильных (а не плавательных, как трактовал Бройли и др.) ног, развитых сильнее остальных пар и выполняющих хватательную и фиксаторную функции при прикреплении сильными когтями лапок этих ног к лучам морских лилий *Suathocrinus*, с которыми они были экологически связаны (рис. 2). Все тело примитивных девонских пикногонов состояло из 12 сегментов, из которых у современных видов сохранилось только от 5 до 9. Интересно, что у другого девонского пикногона — *Palaeorantopus taucheri* — (рис. 1, Г, Д) уже наметился процесс олигомеризации числа свободноподвижных сегментов, который наиболее сильно сказался в рудиментации брюшка, а также в слиянии первых четырех сегментов с головной лопастью. Наличие прежней гомономной сегментации у современных пикногонов подтверждается сохранением брюшной нервной цепочки из 2—5 ганглиев (<sup>7</sup>).

Таким образом, сравнение правильно ориентированного *Palaeoisorus* с ископаемым *Palaeorantopus* и всеми современными родами пикногонов не оставляет сомнений в родстве этих животных и принадлежности их к одному надклассу *Ruspogonides*. Неверной оказалась и трактовка сегментарного состава брюшка у *Palaeorantopus taucheri* (<sup>2, 10</sup>). На отпечатках *P. taucheri* и его реконструкциях (<sup>2, 10</sup>) отчетливо видно, что брюшко этого животного состояло из 5 сегментов (2 крупных, вытянутых, и 3 сплюснутых), а не из 2—3 сегментов, как ошибочно утверждалось до сих пор. Следовательно, по характеру расчленения тела оба девонских рода пикногонов должны быть

объединены в один отряд Palaeorantopodomorpha W. Dubinin, ordn. nov. состоящий из двух семейств: Palaeorantopodidae Hedgpeth, 1956 и Palaeorantopodidae W. Dubinin, fam. nov. Отряд Palaeorantopodomorpha составляет класс Palaeorantopoda Broili, 1930 (<sup>3,10</sup>) надкласса Русногонидес Latreille, 1810 (<sup>13</sup>).

Обратимся к рассмотрению филогенетических взаимоотношений Русногонидес и родственных им Chelicerata. Если в отношении наземных хелицеро-

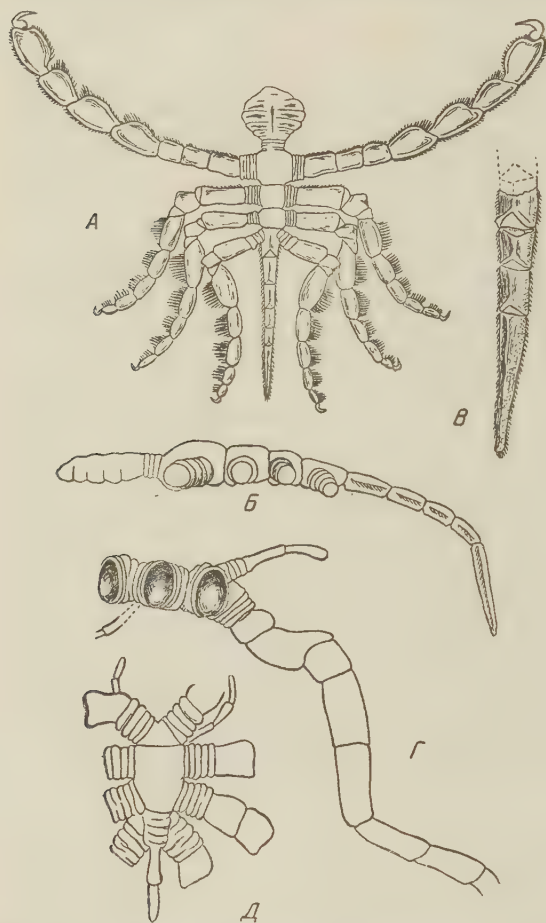


Рис. 1. Членистообразные девонские пикногоны класса Palaeorantopoda. А — *Palaeoisopus problematicus* Broili, 1928, со спинной стороны с вытянутым пятисегментным брюшком и бульбовидным хоботом; Б — то же сбоку, В — то же, сегменты заднего конца брюшка с вентральной стороны; Г — *Palaeorantopus maucheri* Broili, 1929, задний конец тела сбоку; Д — то же, вид со спинной стороны (А — В — по Broili, 1933; Г, Д — по Hedgpeth, 1955)

трилобитообразных. О подобном сохранении черт примитивной организации членистоногих свидетельствует также наличие 9 пар конечностей, а также существование у девонских пикногонов длинного расчлененного брюшка. Следовательно, следы трилобитоидной организации у современных и ископаемых пантопод не оставляют сомнений в происхождении Русногонидес от примитивных допалеозойских Trilobitomorpha (<sup>13</sup>).

Существование отмеченных выше общих особенностей в строении Русногонидес и Chelicerata, так же как наличие в этих группах многих общих

вых всеми признано их происхождение от примитивных водных хелицеро- и в конечном счете от Trilobitomorpha (<sup>14</sup>), то положение в системе Русногонидес остается совершенно неясным. Большинство авторов склоняется к мнению о независимом от других Arthropoda происхождении надкласса пикногонов и выводят их непосредственно от кольчатых (Annelida) (<sup>14,15</sup>). Выявленное ранее сходство в некоторых особенностях строения Русногонидес с «классом паукообразных (Arachnoidea)» (форма хелицер, наличие паутинных желез, изогнутая ось тела, особенности пищеварения и др.), а также с ракообразными (сходство протонимфана с науплиусом, характер дробления яйцеклетки) объяснялось конвергенцией.

Наряду с существующими отличиями Русногонидес от других членистоногих, и в частности от Chelicerata, большого внимания заслуживает общность эволюции архицефалона в обеих этих группах, связанная с изгибанием передней части продольной оси тела вверх и назад. Слияние у многих Русногонидес первых 4 сегментов в единый «головной» отдел, соответствующий протеросоме Solifugae и некоторых клещей (Endeostigmata), является сохранением типа сегментации древних

ерт в строении и функции кишечника, нервной системы, хода онтогенеза т. п., свидетельствует о том, что первые этапы эволюции эти группы проходили совместно в одном направлении. Однако в дальнейшем развитие в этих группах протекало обособленно, что и привело к формированию двух родственных надклассов, сохранивших среди членистоногих наибольшее количество примитивных черт в строении и развитии. Родство надклассов Chelicerata и Pycnogonides, объединяемых мной теперь в особый подтип Chelicerophora W. Dubinin nom. nov. (<sup>13,16</sup>), вероятно, значительно большее, чем родство надклассов Crustaceomorpha и Atelocerata, объединяемых в подтип Mandibulata. Эволюция всех Chelicerophora была сопряжена с изгибанием продольной оси тела вверх и назад, что связано с участием эндоплевральных кокс всех конечностей просомы в формировании ротовой полости, при отсутствии явлений цефализации, и резкого обособления ротовых от остальных просомных конечностей. Вероятно, в связи с этими же явлениями стоят принципиально отличные в подтипах Mandibulata и Chelicerophora процессы слияния первичных туловищных сегментов и образования самостоятельных тагм (отделов) тела. Для всех Chelicerophora характерно формирование настоящей головогруды (просомы) и сравнительно четкое разделение тела на просому (6 сегментов), мезосому (7 сегментов) и метасому (7 сегментов).

Для обеих названных групп характерно преобразование двух первых пар конечностей в ротовые (хелицеры, или хелифоры, и педипальпы), наличие у взрослых особей 4 пар ходильных ног, причленяющихся к сегментам просомы, и конечностей на VIII—XI сегментах мезосомы (они, как



Рис. 2. Прикрепление *Palaeoisopus problematicus* Broili к лучам морской лилии *Cyathocrinus* (ориг.)

правило, бывают видоизменены в створки полового отверстия или в легкие, либо полностью отсутствуют); сегменты метасомы всегда лишены конечностей или их рудиментов. Основные разногласия, возникающие при установлении гомологии тагмозиса у Chelicerata и Pycnogonides, происходят из-за наличия у последних 5—6 пар крупных ходильных ног (вместо 4 пар у всех Chelicerata), располагающихся не только на сегментах просомы, но и на первом или двух первых сегментах мезосомы. При этом, однако, не принимается во внимание, что данные различия являются чисто количественными, ибо конечности или их рудименты на этих сегментах мезосомы обязательно имеются в обеих этих группах, но у одних (Pycnogonides) здесь конечности крупные, ноговидные, тогда как у других (многие Chelicerata) — рудиментарные; у эмбрионов Solifugae имеется, как и у пикногонов, 9 пар конечностей. Важно при этом, что у Pycnogonides, при наличии конечностей, на VIII стерните отсутствует половое отверстие и его створки, тогда как у многих Chelicerata при наличии створок полового отверстия (видоизмененные конечности) здесь нет других конечностей. Это позволяет установить полную гомологию как названных отделов тела, так и их конечностей, а следовательно



но, говорить и о родстве данных групп животных. Родство *Ruspogonides* и *Chelicerata* недавно подтвердил также Кэстнер<sup>(17)</sup>. По типу тагмозиса и многие особенностям строения *Ruspogonides* напоминают фаланг класса *Solifugomorphae*, но для окончательного сближения этих групп недостает хороших эмбриологических материалов<sup>(16)</sup>.

Анализ филогенетических отношений отдельных отрядов *Ruspogonides* и класса в целом позволяет показать место этих животных в системе типичных членистоногих.

**Тип ARTHROPODA SIEBOLD, 1848 — членистоногие**  
**Подтип CHELICEROPHORA W. DUBININ, NOM. NOV. —**  
**ХЕЛИЦЕРОНОСНЫЕ**

**I. Надкласс CHELICERATA, HEYMONS, 1901 — ХЕЛИЦЕРОВЫЕ**

1. Класс *Merostomata* Woodward, 1886 — мечехвосты
2. Класс *Scorpionomorpha* W. Dubinin, 1956 — скорпионоподобные
3. Класс *Arachnida* Cuvier, 1812 — паукоподобные
4. Класс *Acaromorpha* W. Dubinin, 1956 — клещи
5. Класс *Solifugomorpha* W. Dubinin, 1956 — сольпугоподобные

**II. НАДКЛАСС RUSPOGONIDES LATREILLE, 1810 — ПИКНОГОНЫ,**  
**или ПАНТОПОДЫ**

1. Класс *Palaeopantopoda* Broili, 1930 — членистобрюхие пантоподы  
Отряд *palaeopantopodamorpha* W. Dubinin, ordn. nov. (2 семейства).
2. Класс *Pantopoda* Gaerstaecker, 1863 — слитнобрюхие пантоподы

Отряды: *Colossendeomorpha* Cole, 1903 (1 семейство);  
*Nymphonomorpha* Росоцк, 1904 (4 семейства);  
*Ascorhynchomorpha* Росоцк, 1909 (2 семейства);  
*Ruspogonomorpha* Росоцк, 1904 (1 семейство).

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
23 VII 1957

**ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

- <sup>1</sup> W. Broili, Sitzungsber. Bayrn. Akad. Wissensch., 1928, 197 (1928). <sup>2</sup> W. Broili, ibid., 1929, 272 (1929). <sup>3</sup> W. Broili, ibid., 1930, 209 (1930). <sup>4</sup> W. Broili, ibid., 1932, 45 (1932). <sup>5</sup> W. Broili, ibid., 1933, 33 (1933). <sup>6</sup> L. Störmer, On the Relationships and Phylogeny of Fossil and Recent Arachnomorpha, Oslo, 1944. <sup>7</sup> L. Fage, Traité de Zoologie, 6, 906 (1949). <sup>8</sup> J. Hedgpeth, Smithsonian. Misc. Coll., 106, № 18, 1 (1947). <sup>9</sup> J. Hedgpeth, Acta Zool., 35, № 3, 193 (1954). <sup>10</sup> J. Hedgpeth, Treatise on Invertebr. Palaeontology, Part P, Arthropoda, 2, 163 (1955). <sup>11</sup> H. Helfer, Handb. der Zool., 3, Hälfte 2, Lief. 3, T. 4, 1 (1932). <sup>12</sup> H. Helfer, E. Schlottkie, Bronn's Klassen und Ord. Tierreichs, 5, Part IV, 1 (1935). <sup>13</sup> В. Б. Дубинин, Основы палеонтологии, 9, 674 (1957). <sup>14</sup> В. Н. Беклемишев, Основы сравнительной анатомии беспозвоночных, М., 1952. <sup>15</sup> E. Wiren, Uppsala Zool. Bidrag, 6, 41 (1918). <sup>16</sup> В. Б. Дубинин, Бюлл. МОИП, отд. биол., 62, № 3, 41 (1957). <sup>17</sup> A. Kaestner, Lehrbuch der Speziellen Zoologie, I Lief., 3, 85 (1956).



А. И. ЛЯШЕНКО

## НОВЫЙ РОД ДЕВОНСКИХ БРАХИОПОД UCHTOSPIRIFER

(Представлено академиком С. И. Мироновым 21 VIII 1957).

Род *Uchtospirifer* был выделен автором в 1950 г. и уже вошел в литературу (<sup>1,2,4</sup>). Однако описание его не было опубликовано. Новые материалы, полученные за истекшее время, подтвердили правильность и целесообразность выделения этого рода, имеющего важное значение для стратиграфии девона. Ниже приводится краткое описание рода и основного вида *Uchtospirifer nalivkini* Ljasch., являющегося генотипом рода *Uchtospirifer* Ljasch.

Сем. SPIRIFERIDAE KING

Род *Uchtospirifer* Ljaschenko, 1950 in litt.

1845. *Spirifer* Verneuil, Paléontologie de la Russie, p. 160.

1887. *Cyrtia*, Ф. Чернышев. Фауна среднего и верхнего девона зап. скл. Урала, стр. 77.

1947. *Cyrtospirifer*, Д. Наливкин. Атлас руководящих форм, т. III, стр. 116.

1950. *Uchtospirifer* (<sup>1,2,4</sup>), А. Ляшенко (in litt.). Брахиоподы поддоманиковых отложений Южного Тимана. Фонды ИГН АН СССР.

Типичный вид — *Uchtospirifer nalivkini* Ljaschenko (in litt.). Южный Тиман, Ухтинский район, низы франского яруса. Коллекция ИГН 3526.

О п и с а н и е. Большие и средние по размерам, двояковыпуклые раковины спирифероидного облика. Замочный край прямой, обычно короче наибольшей ширины, с тупыми или закругленными углами. На брюшной створке хорошо развит синус, на спинной — седло. Арея треугольная, разделенная треугольным дельтирием, обычно почти полностью закрытым выпуклым псевдодельтидием, так что только в нижней части его остается невысокое треугольное отверстие.

Поверхность покрыта невысокими плосковыпуклыми ребрами, разделенными более узкими промежутками. При хорошей сохранности на поверхности ребер и в промежутках между ними наблюдается микроскульптура в виде тонких продольных и поперечных струек, нередко образующих сетку. При исключительно хорошей сохранности на продольных струйках наблюдаются тончайшие шипы. Внутри брюшной створки развиты зубные и дельтиральная пластины.

От рода *Cyrtospirifer* *Nalivkin* описанный вид отличается следующими основными признаками: 1. Формой раковины с коротким замочным краем, не оттянутым в остроконечия. 2. Невысокими плоскоокругленными ребрами, разделенными более узкими промежутками вместо высоких, округленных, разделенных равными им по ширине промежутками у рода *Cyrtospirifer*. 3. Наличием микроскульптуры в виде тонких продольных и поперечных струек. 4. Наличием выпуклого псевдодельтидия с низким треугольным отверстием в нижней части его.

От рода *Cyrtopsis* Grabau (Grabau, 1931, p. 2, pl. 33, figs. 13, 14, 15) описанный род отличается формой раковины, наличием треугольного отверстия

в нижней части псевдодельтидия, вместо округленного в верхней части его у рода *Cyrtiopsis*, наличием дельтириальной пластины и другими признаками.

Виды, относящиеся к описанному роду, образуют довольно многочисленную, хорошо обособленную группу, распространенную в отложениях нижней части франского яруса на Русской платформе и Урале, выделенных в Унифицированной схеме в зону *Cyrtospirifer murchisonianus* Vern. и *Coenites nalivkini* G. Ljasch.

К роду *Uchtospirifer* относятся: *Uchtospirifer nalivkini* Ljasch. U., *timanicus* Ljasch., *U. menneri* Ljasch. и др.

Этот род, по-видимому, произошел от рода *Cyrtospirifer Nalivkin*, первые представители которого известны с конца среднего девона, а также встречаются совместно с представителями рода *Uchtospirifer* на Тимане и в восточной части Русской платформы. Распространен в нижней части франского яруса Русской платформы и Урала.

#### *Uchtospirifer nalivkini* Ljaschenko 1950 (in litt.)

Голотип ВНИГНИ 17/821. Ю. Тиман, р. Ухта, тиманская свита D<sub>3</sub> tim. Табл. 1, фиг. 1.

1887. *Cyrtia murchisoniana*, Ф. Чернышев. Фауна среднего и верхнего девона зап. скл. Урала, стр. 77, табл. 13, фиг. 4,7 (только).

1950. *Uchtospirifer nalivkini* А. И. Лященко. Брахиподы поддоманических отложений Ю. Тимана. Фонды ИГН.

**Д и а г н о з.** Большая, округленно-пятиугольная или округленно-квадратная, сильно вздутая раковина с неглубоким, плоскоокругленным синусом и высоким седлом. Замочный край короче наибольшей ширины. Аррея треугольная, вогнутая, умеренно высокая. Макушка большая, загнутая. Дельтирий закрыт псевдодельтидием и только в нижней части его наблюдается треугольное отверстие. На ребрах заметны тонкие продольные струйки или бугорки и пересекающие их тонкие концентрические струйки.

**О п и с а н и е.** Большая, округленно-пятиугольная или округленно-квадратная, почти равносторончатая, сильно двояковыпуклая, радиально-ребристая раковина. Замочный край прямой, короче наибольшей ширины, с тупыми углами. Наибольшая ширина расположена посередине длины. Брюшная створка сильно вздутая, с наибольшей высотой, расположенной между серединой длины и примакущечной частью, с кривизной, равномерно уменьшающейся по направлению к переднему краю. Макушка большая, сильно загнутая. Аррея треугольная, умеренно высокая, четко ограниченная двумя резкими, почти прямыми краями, идущими от макушки к углам замочного края, наклоненная назад, в нижней части плоская, в верхней — вогнутая, горизонтально и вертикально заштрихованная. Дельтирий треугольный, умеренно широкий, с шириной основания, несколько большей половины высоты, закрытый псевдодельтидием так, что только в нижней его части сохраняется невысокое широкое, треугольное отверстие. Синус неглубокий, умеренно широкий, трапецидально-округленного сечения, четко ограниченный, начинается у макушки и простирается до переднего края, где заканчивается высоким язычком с трапецидально-округленным верхним краем. Дно синуса в первой половине раковины угловатоокругленное, во второй — плоскоокругленное, иногда даже несколько выпуклое. Спинная створка умеренно выпуклая, с наибольшей высотой во второй части раковины. Макушка небольшая, загнутая, аррея низкая с почти параллельными краями. Седло высокое, округленно-трапецидальное, четко ограниченное двумя бороздками, начинается у макушки и, постепенно вызываясь и расширяясь, простирается до переднего края.

**С к у л ь п т у р а.** Боковые склоны покрыты простыми неширокими, плоскоокругленными радиальными ребрами, разделенными в два раза более узкими промежутками. На каждой стороне насчитывается около 30



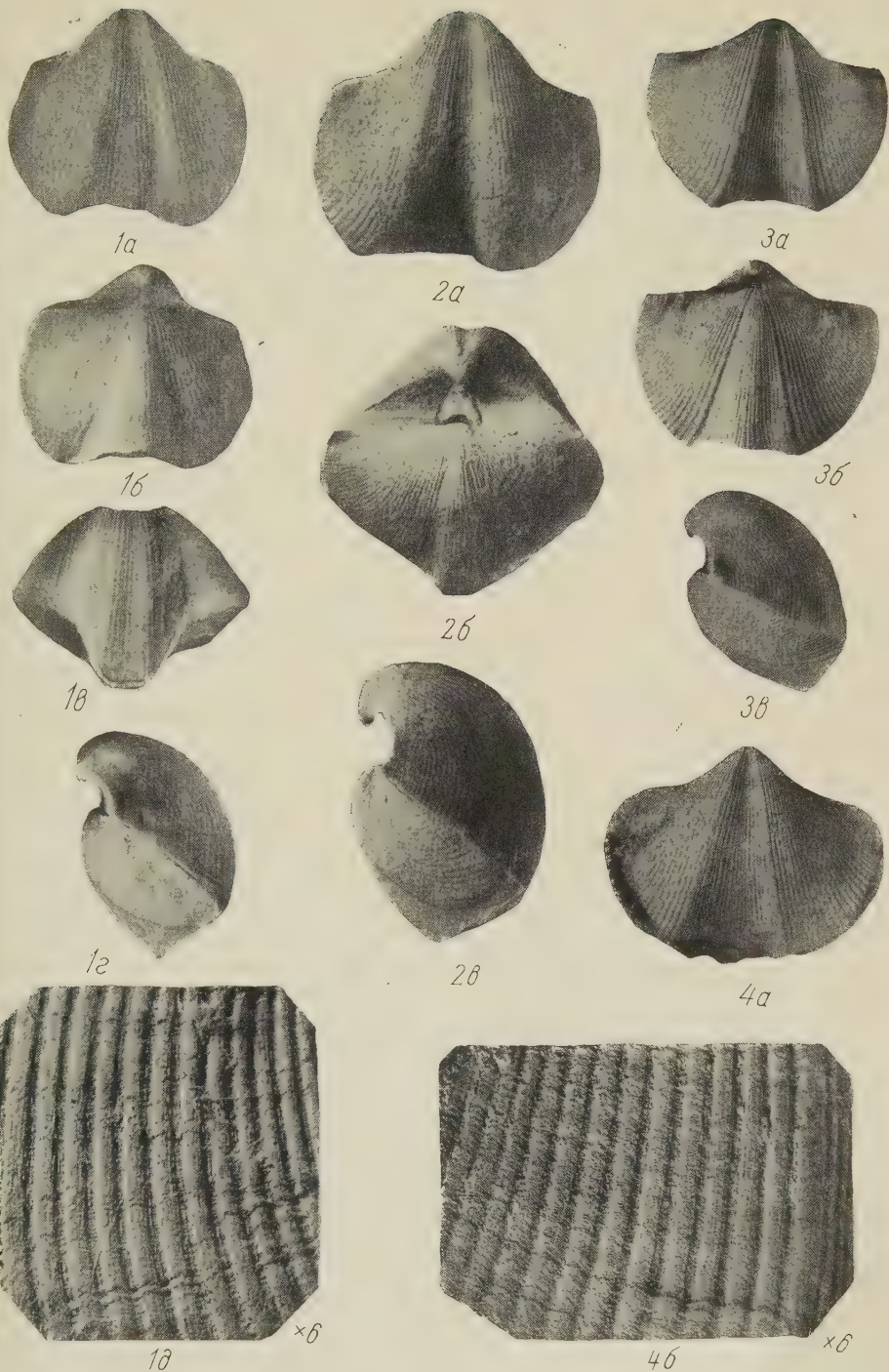


Рис. 1. *Uchtospirifer nalivkini* Ljasch. Ю. Тиман, Ухтинский район, нефтешахта № 2, глубина 80—120 м. Тиманская свита  $D_3^1$  тим. Id, 4 б. Микроскульптура. 6 ×





ребер. Синус и седло покрыты примерно в два раза более узкими, менее отчетливыми, иногда несколько сглаженными, округленными ребрами, увеличивающимися в числе путем дихотомирования и интеркаляции. Число средних ребер около 20. На экземплярах с хорошо сохранившейся раковиной ребра и промежутки между ними покрыты продольными струйками, сходящимися под небольшим углом, и пересекающими их концентрически-волнистыми струйками, часто образующими красивый сетчатый орнамент. В зависимости от степени сохранности более отчетливо бывают выражены или продольные струйки, или концентрические, или те и другие. На очень хорошо сохранившейся поверхности наблюдаются тонкие удлиненные бугорки, расположенные в виде несколько сходящихся рядов и представляющие собой основания шипов. На каждом ребре насчитывается около 7 струек или рядов бугорков.

#### Измерения:

| №№                                        | 3526/801 | 3526/802 | 3526/803 | 3526/821 | 3526/831 | 3526/832 | 3526/833 |
|-------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Длина сп. ств. $D$                        | 26,7     | 25       | 22,7     | 24,2     | 23,5     | 21,9     | 17,6     |
| Ширина $Ш$                                | 39,5     | 38       | 33       | 35,5     | 39       | 33,2     | 27,2     |
| Удлиненность $\frac{D}{Ш}$                | 0,68     | 0,66     | 0,69     | 0,68     | 0,6      | 0,66     | 0,65     |
| Высота $B$                                | 26,3     | 24,4     | 21       | 24,6     | 21,8     | 19,6     | 15,3     |
| Вздутость $\frac{B}{D}$                   | 0,98     | 0,97     | 0,93     | 1,01     | 0,93     | 0,9      | 0,87     |
| Длина зам. края $З$                       | 34,6     | 31,7     | 27,6     | 30,2     | 36,3     | 31       | 23,5     |
| Отношение $\frac{З}{Ш}$                   | 0,88     | 0,83     | 0,84     | 0,85     | 0,93     | 0,94     | 0,86     |
| Число боковых ребер                       | 32       | 32       | 30       | 25       | 38       | 35       | 32       |
| Число ребер в синусе                      | 20       | 24       | 18       |          | 24       | 21       | 20       |
| Ширина 5 ребер на расст. 15 мм от макушки | 3        | 4        | 3,5      | 4        | 3,5      | 4        | 3,5      |
| Ширина 5 ребер у переднего края           | 5,5      | 6        | 6        | 5,5      | 4,5      | 6        | 4,5      |

**Возрастные изменения.** Молодые экземпляры имеют более плоскую и поперечновытянутую раковину с почти вертикальной плоской ареей и слабо загнутой макушкой, более длинным замочным краем с угловатоокругленным синусом, меньшим числом средних ребер и с более узкими и высокими округленными ребрами. С возрастом раковина становится более вздутой, особенно за счет вздутия спинной створки, ареей — вогнутой, макушка — сильно загнутой. Синус становится более широким, дно его более плоским, а иногда даже несколько выпуклым.

**Изменчивость.** Описанный вид обладает значительной изменчивостью основных признаков. Наиболее резко выделяется одна разновидность, отличающаяся более поперечновытянутой раковиной с более длинным замочным краем, почти равным наибольшей ширине, слабее вогнутой ареей и менее загнутой макушкой и более многочисленными и узкими боковыми и средними ребрами. По-видимому, эти различия обусловлены половым диморфизмом.

Необходимо указать, что обычно микроскульптура выражена очень отчетливо, даже на обломках и на отпечатках, но встречаются также экземпляры хорошей сохранности с плохо развитой микроскульптурой.

**Сходство и различия.** По своим характерным признакам описанный вид близок к форме, изображенной Ф. Чернышевым под названием *Cyrtia murchisoniana* Кон. (Ф. Чернышов, 1887, табл. 13, фиг. 6 и 7) из основания верхнего девона Долгого Луга Кыновского округа Урала. От близкой формы *Spirifer murchisonianus* Кон., описанной Вернейлем (Verneuil, 1845, p. 160, pl. IV, fig. 1a—d) из низов верхнего девона Урала, отличается поперечновытянутой раковиной, менее загнутой, не заходящей за смычную плоскость раковину макушкой и большим количеством ребер:

25—35 против 15—20 с каждой стороны. *Spirifer murchisonianus* Кон. описанный Конинком из фаменского яруса Бельгии, а затем описанный и изображенный А. Грабау (Grabau, 1933, p. 430, pl. 45, figs. 1—5), резко отличается от уральских форм, описанных и изображенных Вернейлем под этим наименованием, и скорее напоминает *Cyrtospirifer brodi* Wen. из елецких слоев.

Местонахождение и распространение. Ю. Тиманский район, нефтешахта № 2, глуб. 80—120 м, Тиманская свита  $D_3^1$  tim.; 250 экз.; Урал, Долгий Луг, кыновская свита  $D_3^1$  куп., 10 экз.; р. Косьва, с. Широкое, свита та же, 5 экз.; Арчеда, Сталинградской обл., скважина Р — 19, глубина 2672—2690 м, архединский горизонт  $D_3^1$  аг., 10 экз.; Абрамовка, скважина 17, глубина 1578—1584 м, 5 экз., горизонт тот же.

Поступило  
17 XI 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Ляшенко, ДАН, 78, № 1 (1951). <sup>2</sup> А. И. Ляшенко, Тр. ВНИГНИ, т. 7 (1956). <sup>3</sup> Д. В. Наливкин, Атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, 3 (1947). <sup>4</sup> Д. В. Наливкин, Сборн. Девон Русской платформы, 1953. <sup>5</sup> Ф. Н. Чернышев, Тр. Геол. ком., 3, № 3 (1887). <sup>6</sup> A. Grabau, Acta Palaeontol. Sinica, ser. B, 3 (1931). <sup>7</sup> E. Verneuil, Paléontologie de la Russie, 1945.

В. Э. БЕККЕР

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СУЩЕСТВОВАНИЯ НА РАЗВИТИЕ  
ГОНАД И ПОРЦИОННОСТЬ ИКРОМЕТАНИЯ У ЗОЛОТОГО КАРАСЯ  
(*CARASSIUS CARASSIUS* (L.))

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 24 VIII 1957)

Б. Н. Казанский<sup>(3)</sup> на основании анализа данных ряда авторов и собственных исследований приходит к выводу, что свойственная всем рыбам асинхронность вителлогенеза реализуется в виде порционного икрометания тогда, когда благоприятные для нереста экологические условия существуют длительное время или периодически возобновляются. Этим, очевидно, утверждается зависимость порционности икрометания от гидрологических условий, температуры, наличия нерестового субстрата и т. д., то есть факторов абиотической среды.

Однако порционность икрометания теснейшим образом связана с плодотворностью<sup>(1, 3)</sup> и, тем самым, с численностью популяции<sup>(2, 4)</sup>. Естественно поэтому предположить, что повышение численности, способное вызвать недостаток пищи, вызовет и изменения в ходе вителлогенеза.

Иными словами, свойство порционности икрометания, отвечая единству организма и среды, должно быть подвержено регулирующему воздействию со стороны последней.

С целью экспериментальной проверки этого предположения нами был предпринят излагаемый ниже опыт.

В качестве объекта был избран золотой карась (*Carassius carassius* (L.)) — рыба, обладающая, по определению Б. Н. Казанского, многопорционным нерестом. Опыт проводился в прудах № 1 и № 2 учебного хозяйства Мосрыбвтуза. Площадь каждого из них составляла 400 м<sup>2</sup>, глубины — от 0 до 1,5 м. Продуктивность этих прудов по двухлеткам карпа — около 200 кг/га. Пруд № 1 отличался лишь несколько большим развитием элодеи. Таким образом, условия опыта в обоих прудах были вполне сходны и близки к тем, что имеют место в небольших естественных водоемах, в изобилии заселенных золотым карасем.

Подопытный материал был взят из отшнуровавшейся несколько лет назад части залива Пяловского водохранилища, известной под названием «карасник». По возрастным группам рыбы распределялись следующим образом:

| Возраст, лет         | 2   | 3    | 4    | 5    | 6   | 7   | 8   | 9   |
|----------------------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Число экземпляров, % | 1,3 | 18,8 | 42,6 | 23,4 | 7,3 | 5,3 | 0,7 | 0,6 |

Около 20% самок в возрасте 2 и отчасти 3 и 4 лет имели гонады во II стадии зрелости.

20 V 1956 г., до начала нереста, в пруд № 1 было посажено 200 и в пруд № 2—1500 карасей. Столь большая разница в плотности посадки обусловила и резкое различие в весовом и линейном росте подопытных рыб (табл. 1).

Для суждения о характере развития яичников и порционности икрометания мы избрали следующие показатели: изменение коэффициента зрелости,

появление новых генераций молоди и, наконец, изменения в ходе вителлогенеза.

Коэффициент зрелости самок в течение лета изменялся следующим образом (табл. 2).

Уже после второго нереста (см. ниже) обозначается различие в развитии гонад у самок из опытных прудов. К концу лета оно не только сохраняется

но и становится относительно большим. Коэффициент зрелости самок из естественного водоема («карасника») близок к значению, полученному для пруда № 1 и, соответственно, отличается от коэффициента зрелости самок из пруда № 2.

Интересно отметить, что развитие половых желез самок находится в меньшей зависимости от условий среды. Так

Таблица 1

Рост карасей в опытных прудах

| Водоем   | Длина тела, см |      |             | Вес, г |      |             |
|----------|----------------|------|-------------|--------|------|-------------|
|          | 20 V           | 10 X | при-рост, % | 20 V   | 10 X | при-рост, % |
| Пруд № 1 | 6,9            | 9,3  | 34,8        | 12,0   | 30,3 | 152,0       |
| Пруд № 2 | 7,0            | 7,1  | 1,4         | 12,1   | 12,7 | 5,0         |

29 VI коэффициент зрелости их в обоих прудах был одинаков (2,2%), а 25 VIII в пруду № 2 даже несколько большим (3,0% против 2,2% в пруду № 1), что, возможно, связано с накоплением спермы из-за отсутствия готовых к нересту самок.

Таблица 2

Изменение коэффициента зрелости самок золотого карася в опытных прудах

| Дата    | Водоем     | M    | $\sigma \pm$ | $m \pm$ | n  | Примечания    |
|---------|------------|------|--------------|---------|----|---------------|
| 29 VI   | Пруд № 1   | 8,15 | 1,83         | 0,82    | 5  | см. рис. 2а,1 |
|         | Пруд № 2   | 6,64 | 1,94         | 0,65    | 9  | см. рис. 2а,2 |
| 25 VIII | Пруд № 1   | 3,55 | 0,70         | 0,31    | 5  | см. рис. 2в,1 |
|         | Пруд № 2   | 2,42 | 0,38         | 0,15    | 6  | см. рис. 2в,2 |
| 29 VIII | «Карасник» | 3,98 | 1,17         | 0,24    | 23 | —             |

Лов молоди осуществлялся при помощи сетки Кори. На рис. 1 показано изменение в уловах количества молоди весом не более 50 мг в течение лета. Выбор этого весового показателя объясняется тем, что за период в две недели (промежуток между двумя пробами во второй половине лета) молодь достигала веса не более 40—45 мг.

К 23 VI молодь первой генерации (нерест 5—10 VI) достигла веса свыше 50 мг. В это время проходит второй нерест, который заканчивается к 28—30 VI. Вторая генерация молоди оказалась значительно более многочисленной в пруду № 1, что могло быть обусловлено, в известной мере, большим выеданием икры и личинок в пруду № 2. После 4 VII в пруду № 2 ни разу не удалось обнаружить молодь весом менее 50 мг; в пруду № 1, напротив, она ловилась вплоть до 8 VIII, и только в следующей пробе, 23 VIII, молодь новой генерации и здесь не оказалось.

Отмеченное выше уменьшение коэффициента зрелости самок в пруду № 2, по сравнению с самками из пруда № 1 и «карасника», безусловно, свидетельствует о нарушении у них функций яичника. Отсутствие в пруду № 2 новых генераций молоди после 4 VII уже позволяет с достаточной долей вероятности предположить, что недостаток пищи, вызванный резко повышенной численностью популяции, затормозил созревание последующих порций икры и исключил возможность дальнейшего нереста самок.

Правильность этого предположения была проверена на гистологических препаратах яичников. Материал для такого исследования был взят при контрольных обловах 29 VI, 25 VII и 25 VIII, при этом использовали лишь самки в возрасте 5 и более лет, т. е. заведомо половозрелые (см. выше).



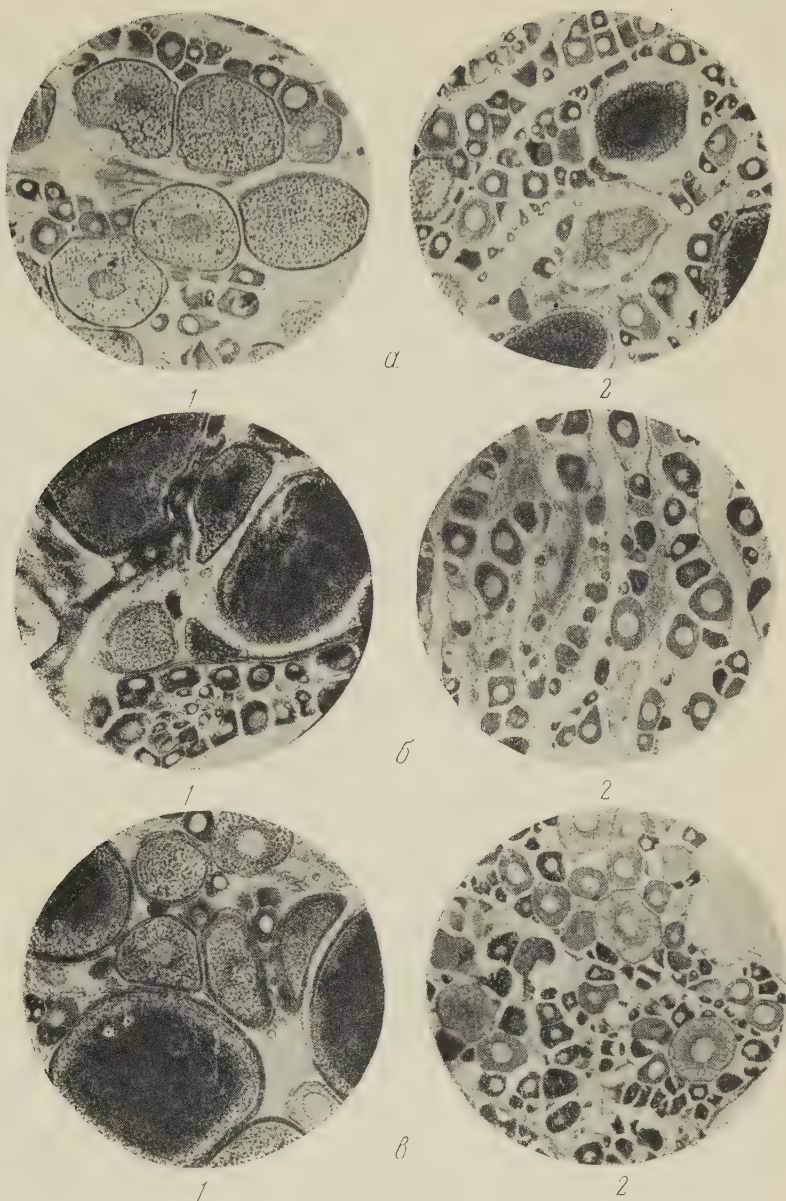


Рис. 2. Яичники золотого карася. а — 29 VI, б — 25 VII, в — 25 VIII.  
1 — пруд № 1, 2 — пруд № 2



Для изготовления препарата вырезался кусочек из части яичника, прилежащей к промежутку между камерами плавательного пузыря, и фиксировался жидкостью Буэна; заливка производилась через целлоидин-парафин; окраска — гематоксилином Эрлиха с докраской, в некоторых случаях, эозином.

29 VI, после второго нереста, яичники рыб из обоих прудов по внешнему виду неразличимы и могут быть отнесены к III стадии зрелости. На препаратах, однако, нам удалось обнаружить существенные различия. В гонадах самок из пруда № 1 (рис. 2 а, 2) присутствуют овоциты всех фаз малого и большого роста, вплоть до фазы  $D_6^*$  (рис. 2 а, 1). У самок из пруда № 2 в яичниках также видны овоциты всех фаз малого роста; что же касается овоцитов фаз вакуолизации и отложения желтка, то число их у этих рыб оказалось значительно меньшим. Кроме того, у всех рыб из пруда № 2 отмечена резорбция большинства овоцитов фазы  $D_6$ .

25 VII гонады самок из пруда № 1 по внешнему виду могли быть отнесены с полной уверенностью к III стадии зрелости. Яичники рыб из пруда № 2 к этому времени приобрели вид, характерный для II стадии зрелости, отличаясь лишь по цвету (красноватым оттенком). На препаратах у самок из пруда № 1 (рис. 2 б, 1) можно видеть овоциты периода малого роста, а также в фазах вакуолизации и отложения желтка. У некоторых рыб отмечена резорбция отдельных овоцитов фазы  $D_6$ . В яичниках самок из пруда № 2 (рис. 2 б, 2), кроме овоцитов периода малого роста, наблюдалось лишь очень небольшое число их в фазе начала вакуолизации. Общая гистологическая картина оказалась весьма близкой к той, которую нам пришлось наблюдать после полного сорокадневного голодания самок (с 19 V по 29 VI 1956 г.) при содержании их в аквариуме.

25 VIII гонады самок из обоих прудов по внешнему виду сохраняли то же различие, что и месяц назад. На препаратах видно появление в яичниках рыб из пруда № 1 овоцитов поздних фаз отложения желтка (рис. 2 в, 1). У самок из пруда № 2 увеличилось число овоцитов в фазах вакуолизации (рис. 2 в, 2). Резорбции овоцитов у самок из обоих прудов в этот период не обнаружено.

Изложенные факты позволяют прийти к заключению, что резкое повышение численности популяции и вызванный им недостаток пищи повлекли за собой приостановку вителлогенеза, резорбцию близких к зрелости овоцитов и, как следствие, — нарушение порционности икрметания и сокращение численности потомства.

Московский технический институт  
рыбной промышленности и хозяйства  
им. А. И. Микояна

Поступило  
3 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Дрягин, Изв. ВНИОРХ, 33, 1952. <sup>2</sup> Б. Г. Иогансен, Вопр. ихтиол., в. 3 (1955). <sup>3</sup> Б. Н. Казанский, Тр. Лаб. основ рыбоводства, 2 (1949). <sup>4</sup> Г. В. Никольский, Сборн. Очерки по общим вопросам ихтиологии. Изд. АН СССР, 1953, стр. 199, 261, 306.

\* Наименование фаз — по Б. Н. Казанскому (\*).

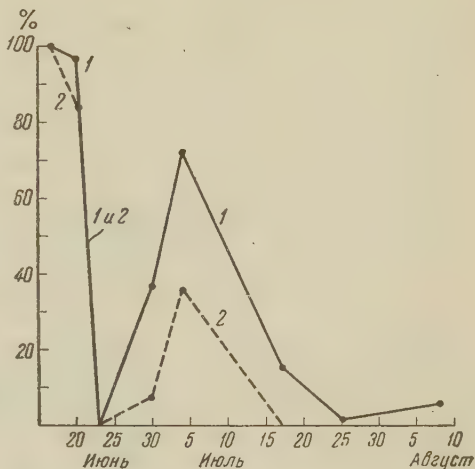


Рис. 1. Распределение молоди весом менее 50 мг в уловах в течение лета 1956 г. (в процентах ко всему улову). 1 — пруд № 1, 2 — пруд № 2

П. К. СМЕРНОВ

# СУТОЧНЫЙ ЦИКЛ АКТИВНОСТИ У МЫШИ-МАЛЮТКИ (MICROMYS MINUTUS PALL.)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 VII 1957)

Мышечная активность является очень важным фактором теплообразования в организме <sup>(4)</sup>. Эта сторона жизнедеятельности интересна в отношении оценки величины и суточной периодики энергетических затрат.

Материалом для исследования служили 17 половозрелых мышей-малюток, добытых в конце января 1954 г. в стогах овсяной соломы на полях Биологического института Ленинградского государственного университета в Старом Петергофе.

Для регистрации суточной активности нами был применен актограф с подвижной гнездовой камерой и подвижным полом в кормовой камере. Таким образом, на закопченной ленте получалась двойная запись, позволявшая уточнять длительность периодов покоя (нахождение в гнездовой камере) и периодов активности (нахождение в кормовой камере).

Актограммы снимались один раз в сутки около 17 час.; в это же время зверьки получали избыток корма и воды. Мыши содержались при комнатной температуре (15—18°) в условиях естественной смены освещения.

Таблица 1

Величина суточной активности и доля в ней дневной активности у мыши-малютки

| Географический пункт | Величина суточной активности | Величина дневной активности, % к суточной | Автор              |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|
| Московская обл.      | 4 ч. 26 м.                   | 24,0                                      | (5)                |
| Ярославская обл.     | 5 " 50 "                     | 28,8                                      | (5)                |
| Ленинградская обл.   | 6 " 02 "                     | 29,5                                      | Собственные данные |

Запись суточной активности проведена весной (апрель) 1954 и 1955 гг.; от каждого зверька получено 4—7 записей.

Специальные работы по изучению суточной активности мыши-малютки отсутствуют, однако Н. В. Тупилова и И. А. Кулик <sup>(5)</sup> дали подробный анализ географической изменчивости суточной активности этого грызуна на материале из Московской и Ярославской областей. Они относят мыш-малютку в группу мышей, периоды активности которых чередуются с частыми

забегами в гнездо, и оценивают этот вид (и другие виды мышей) как преимущественно ночных животных. Такая оценка полностью совпадает с нашей. Табл. 1 позволяет судить о характере суточной активности мыши-малютки.

Величина суточной активности этого грызуна значительно превосходит таковую рода *Apodemus*, что можно объяснить их повышенной активностью в утренние и вечерние сумерки (см. рис. 1), а также повышенной подвижностью в связи с питанием мелкими семенами сорных растений. Кроме того, повышенная активность может быть связана с необходимостью поддерживать тепловой баланс со средой, что и достигается увеличенной подвижностью в поисках корма и самим грызением.



В периоды активности мыш-малютка часто посещает убежище (гнездовую камеру актографа), что, по-видимому, отражает поведение этого зверька в природе.

Как известно, по мере продвижения с юга на север суточная активность животных увеличивается (<sup>1,2,5</sup>) (см. также табл. 1). Эта закономерность в более общей форме была сформулирована Н. П. Наумовым (<sup>3</sup>), указавшим, что активность увеличивается во всех направлениях от оптимума ареала к его пессимуму.

Особенности суточной активности мыш-малютки, ее большая величина говорят о высокой энергии обмена веществ этого грызуна, что связано с величиной тела, его пропорциями, особенностями строения покровов, своеобразием питания, гнездостроения, поведения и т. п.

При содержании в неволе мыш-малютка быстро теряет потенцию к размножению (в первую очередь самцы), жиреет, однако живет долго (2—2,5 года). Нужно отметить, что некоторые самки обнаруживали нормальный половой цикл после полугодового (и даже более) содержания в неволе.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
18 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. И. Калабухов, ДАН, 26, № 1 (1940). <sup>2</sup> Н. И. Калабухов, Эколого-физиологические особенности животных и условия среды, 1950. <sup>3</sup> Н. П. Наумов, Журн. общ. биол., 6, 1 (1945). <sup>4</sup> А. Д. Слоним, Животная теплота и ее регуляция в организме млекопитающих, 1952. <sup>5</sup> Н. В. Тупикова, И. А. Кулик, Зоол. журн., 33, 2 (1954).

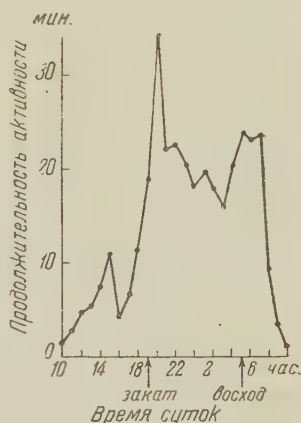


Рис. 1. Суточная активность мыш-малютки весной 1954 и 1955 гг.

Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ и В. В. КОТЕЛЕВ

## КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТАЗНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ГРУПП ПОЧВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Вопрос об использовании растениями органических соединений фосфора является еще недостаточно разработанным. По мнению одних авторов, органические соединения фосфора могут поглощаться непосредственно растениями, по мнению других, — они предварительно разлагаются до неорганического фосфора и лишь тогда становятся доступными для питания растений<sup>(2)</sup>. В этом процессе разложения принимают деятельное участие микроорганизмы почвы и ферментативные системы самого растения. Купревич<sup>(3)</sup> показал, что корни изучаемых им 23 видов растений обладали экстрацеллюлярной ферментативной активностью. Красильников<sup>(4)</sup> показал наличие инвертазы и амилазы у корней растений, выращенных в стерильных условиях. При этом было установлено, что почвенные микроорганизмы в смыве из почвы, взятой вокруг корневой системы растения, обладают слабой амилолитической способностью. В процессах разложения органофосфатов основное значение имеет группа ферментов фосфатаз. Эти ферменты принимают деятельное участие в биодинамике фосфатов почвы. Роджерс<sup>(5)</sup>, исследуя минерализацию фосфатов, отмечает, что в почве с неразмножающейся микрофлорой идет активное разложение соединений фосфора за счет биокатализаторов или энзимов микробного происхождения. Даер и Ренчал<sup>(6)</sup> показали, что в карбонатной почве разложение рибонуклеиновой кислоты в течение трех недель доходит до 60—80%, в то время как в кислой подзолистой почве это разложение достигает только 10%. Разложение фитина идет гораздо медленнее<sup>(7)</sup>. Нуклеазы найдены в тканях кукурузы и томатов<sup>(8)</sup>, в культурах микроорганизмов и непосредственно в почве<sup>(9)</sup>.

Определение фосфатазной активности путем определения минерального фосфора, отщепленного от органофосфата под воздействием фосфатазы, описано многими авторами<sup>(10-12)</sup>.

Для качественного определения фосфатазы в культурах различных микроорганизмов, взятых непосредственно с агаровой среды, — обычно применяемый нами метод непригоден, так как самые незначительные количества неорганического фосфора в среде легко искажают результаты.

Для решения данного вопроса нами был применен другой реактив, дающий цветную реакцию в присутствии фосфатаз, а именно фенолфталеинфосфат, применяемый и другими исследователями<sup>(13, 14)</sup>. Этот реактив под воздействием фосфатазы расщепляется на свободный фенолфталеин и фосфор, причем фенолфталеин в щелочном буферном растворе окрашивается в красный цвет. По интенсивности красной окраски среды вокруг блока с колонией и по величине зоны окраски можно судить о количестве фосфатазы, выделяемой тем или иным микроорганизмом.

Изготовление среды с фенолфталеинфосфатом осуществляется так: готовится 0,1 N раствор хлористого аммония, к которому добавляется 1% хорошо промытого белого агара (астраханского). После соответствующего расплавления агара и охлаждения его до 45—50° к нему добавляется 0,1% сернокислого магния (для активизации действия фосфатазы) и 0,1% свежеприготовленного фенолфталеинфосфата. Изготовленная среда хо-

рошо перемешивается и немедленно заливается в большие (12 см) чашки Петри слоем в 2—3 мм. После остывания агара на его поверхность наносятся блоки с агаровой средой, на которой был предварительно выращен соответствующий микроорганизм. Блоки вырезались сверлом пробкореза диаметром 8 мм и устанавливались пленкой с культурой на агар с фенолфталеинфосфатом. В подготовленные таким образом чашки заливало по несколько капель толуола (для поддержания стерильности), они закрывались крышками и выдерживались 48 час. для диффузии бактериальных фосфатаз из блока в агар с фенолфталеинфосфатом. Через 48 час. чашки переворачивались крышками вниз, и на внутреннюю часть крышки наносилось по несколько капель концентрированного аммиака. Газообразный аммиак проникал в агар с фенолфталеинфосфатом, и в местах, где в результате воздействия фосфатаз появлялся свободный фенолфталеин, появлялась красная окраска. По интенсивности окраски и ширине зоны вокруг блока с культурой можно судить о количестве фосфатазы, вырабатываемой тем или иным видом микроорганизма. Для опыта нами брались различные культуры бактерий, растущих на МПА, грибов, актиномицетов, азотобактера и разрушающих клетчатку бактерий.

Были получены следующие данные по фосфатазной активности нескольких видов почвенной микрофлоры (размеры зоны покраснения вокруг блока в миллиметрах):

|                                              |    |                                    |    |
|----------------------------------------------|----|------------------------------------|----|
| <i>B. megatherium</i>                        | 22 | <i>B. pseudomonas viridis</i> № 16 | 25 |
| <i>B. megatherium</i> var. <i>phosphatum</i> | 29 | <i>Staphylococcus aureus</i>       | 19 |
| <i>B. mycoides</i>                           | 20 | <i>Sarcina lutea</i>               | 12 |
| <i>B. mesentericus</i>                       | 25 | <i>Penicillium piscarium</i>       | 38 |
| <i>B. pseudomonas viridis</i>                | 22 | <i>Trichoderma lignorum</i>        | 39 |
| » » » № 125                                  | 29 | <i>Aspergillus niger</i>           | 29 |
| » » » № 151                                  | 27 | <i>Sorangium</i> sp. (желтый)      | 29 |
| » » » № 27                                   | 28 | <i>Sorangium</i> sp. (черный)      | 32 |

Как видно из приведенных данных, большое количество различных почвенных микроорганизмов обладает способностью продуцировать фосфатазу. Интересно отметить, что кроме аммонификаторов, бактерий из группы *Pseudomonas* и различных почвенных грибов, обладающих значительной фосфатазной активностью, этим свойством обладают также и бактерии из рода *Sorangium*, разрушающие клетчатку.

Таким образом, свойство вырабатывать фосфатазу присуще большинству почвенных микроорганизмов. Предлагаемая качественная реакция может быть применена для изыскания наиболее активных по выработке фосфатазы почвенных микроорганизмов с целью их применения в дальнейшем в качестве тех бактериальных удобрений действие которых основано на минерализации органофосфатов в почве.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Молдавский филиал Академии наук СССР

Поступило  
21 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Меренова, М. А. Кузина, Н. Г. Доман, С. Е. Демина. Меченые атомы в исследованиях питания растений и применения удобрений, 1955.
- <sup>2</sup> Е. И. Ратнер, Физиол. раст., 2, в 6 (1955).
- <sup>3</sup> В. Ф. Купревич, ДАН, 68, № 5 (1949).
- <sup>4</sup> Н. А. Красильников, ДАН, 87, № 2 (1952).
- <sup>5</sup> H. T. R. gers Soil Sci., 54, 439 (1942).
- <sup>6</sup> W. J. Dyer, C. L. Wrenshall, Soil Sci., 51, 323 (1941).
- <sup>7</sup> R. W. Pearson, A. G. Norman, A. Hoch, Soil Sci Soc. Am. Proc., 6, 168 (1941).
- <sup>8</sup> J. Weissflog, H. Mengdahl, Planta, 19, 182 (1933).
- <sup>9</sup> G. Picci, Chem. Zbl., 125, 5157 (1954).
- <sup>10</sup> Е. И. Ратнер, Физиол. раст., 2, в. 6 (1955).
- <sup>11</sup> S. Akamatsu, Biochem. Zs., 142, 186 (1923).
- <sup>12</sup> E. J. King, Biochem. J., 28, 476 (1934).
- <sup>13</sup> C. Huggins, P. Talalay, J. Biol. Chem., 159, 399 (1945).
- <sup>14</sup> Л. С. Фомина, С. Я. Михлин, Г. К. Шлыгин, Биохимия, 17, 134 (1951).



Н. В. ПОМОРЦЕВА

## ОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И АЛЬДЕГИДОВ КУЛЬТУРОЙ *PSEUDOMONAS PUDICATA* ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 30 VII 1957)

В ранних работах, посвященных бактериальному окислению углеводов (<sup>9, 10, 5</sup>) было установлено, что основными продуктами бактериального окисления углеводов являются вещества бактериальной клетки, углекислота и вода. Ряду исследователей удалось обнаружить в культуральной жидкости углеводородоокисляющих микроорганизмов присутствие продуктов неполного окисления углеводов: органических перекисей, спиртов, альдегидов, кетонов и кислот ((<sup>6, 7, 10, 8, 2, 3</sup>) и др.). Результаты всех этих исследований обобщены в монографии Бирштейнера (<sup>4</sup>). Следует также отметить интересные исследования Треккани с сотр. (<sup>11, 12</sup>), посвященные окислению алифатических углеводов, о которых не упоминается в книге Бирштейнера.

В данной работе была предпринята попытка проследить динамику изменения содержания некоторых промежуточных продуктов при окислении углеводов *Pseudomonas pudica*. Изучения продуктов окисления в динамике не проводил ни один из авторов, за исключением Имелика (<sup>6</sup>), который определял количество перекисей по ходу развития культуры.

Мы попытались также идентифицировать летучие кислоты, образуемые при окислении гептана и октана. Сравнение продуктов обмена двух соседних членов гомологического ряда углеводов может дать дополнительную возможность для выяснения некоторых этапов окисления этих веществ. Такое сравнение раньше не проводилось.

В качестве объекта исследования использовался углеводородоокисляющий штамм *Ps. pudica*, выделенный нами из почвы в 1952 г. В течение 4 лет этот микроорганизм поддерживался на минеральной среде следующего состава: 1 г  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0,2 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 г  $\text{MgSO}_4$ , 0,1 г  $\text{NaCl}$ , 1000 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . К такой среде в качестве единственного источника углерода и энергии прибавляется 1% углеводорода. На богатых питательных средах (мясопептонный бульон и др.) микроорганизм хорошо развивается, но при длительном культивировании (6 мес.) на таких средах теряет способность окислять углеводороды и на минеральной среде с углеводородами не дает роста. Изучаемая культура способна использовать в качестве единственного источника углерода и энергии углеводороды парафинового ряда: гептан, октан, декан, а также углеводороды, содержащиеся в петролейном эфире, бензине и твердом парафине. На циклических углеводородах: бензоле, толуоле, ксилоле, нафталине, а также углеводородах натурального каучука — развитие *Ps. pudica* отсутствовало. На углеводородах парафинового ряда лучшее развитие наблюдается на декане, несколько уступает ему развитие на октане и гептане, наиболее слабое развитие — на петролейном эфире. Рост *Ps. pudica* на углеводородах сопровождается образованием пигмента бледно-зеленого при pH 3,8—5,5, голубовато-зеленого при pH 5,5—



2 и имеющего интенсивный желтовато-зеленый цвет при щелочной реакции среды.

Основные опыты проводились на среде, состав которой приведен выше; культура выращивалась в микробиологических матрацах на 1 л, в которые наливалось 100 мл среды.

Для того чтобы установить, образуются ли при использовании гептана октана какие-либо соединения углерода (помимо углекислоты и углерода веществ тела бактерий), было проведено определение содержания углерода в культуральной жидкости *Ps. руюсуапеа*. Для определения проба бравалась из нижних слоев отстоявшейся культуральной жидкости *Ps. руюсуапеа*, чтобы попало меньше углеводорода. Бактерии отделялись центрифугированием с последующим фильтрованием через мембранный фильтр. Углекислота и остатки углеводородов удалялись кипячением.

Определение углерода методом сжигания хромовой смесью показало, что в разных пробах содержится от 0,25 до 1,3 мг углерода на 100 мл культуральной жидкости. Таким образом, при использовании углеводородов в культуральной жидкости образуются какие-то органические вещества, кроме углекислоты и бактериальной массы.

Поиски образуемых веществ были предприняты среди продуктов нейтрального и кислотного характера.

Нейтральные продукты выделялись отгонкой культуральной жидкости, подщелоченной до pH 8. С отогнанной фракцией были проделаны качественные реакции на альдегидную, кетонную и спиртовую группировки. Качественной реакцией с реактивом Шиффа установлено присутствие альдегидов. При количественном определении альдегидов установлены лишь незначительные количества их: 0,03 ммол/л на 24 и 48 часу и 0,01 ммол/л через 72 часа. Такие малые количества альдегидов не позволяют проследить их динамику более подробно. С целью накопления больших количеств альдегидов были поставлены опыты с добавлением в среду 0,03% бисульфита. Несмотря на то что такое количество альдегида угнетает развитие *Ps. руюсуапеа* в 5—6 раз, пришлось взять именно эту концентрацию, так как меньшее количество бисульфита к концу опыта разрушалось. При такой постановке опыта можно было обнаружить в среде альдегиды в количествах от 0,06 до 0,122 ммол/л. Способность изучаемого микроорганизма потреблять альдегиды была показана на примере уксусного альдегида. При добавлении в среду 0,015% уксусного альдегида наблюдается слабое развитие культуры начиная с 5 дня. Что касается возможности перехода ацетальдегида в кислоты, то количество летучих кислот в данном случае в 2—3 раза больше, чем в контроле, например количество кислот составляло 4,4 ммол/л, в контроле — 1,2 ммол/л. Некоторое содержание кислот в контроле без бактерий объясняется, вероятно, химическим окислением альдегидов кислородом воздуха.

Накопление альдегидов в культуре *Ps. руюсуапеа*, а также способность этого микроорганизма развиваться за счет ацетальдегида с превращением его в кислоты свидетельствуют о том, что альдегиды являются промежуточными продуктами окисления углеводородов, вероятными предшественниками жирных кислот.

При развитии *Ps. руюсуапеа* на всех испытанных жидких углеводородах происходит эмульгирование их. Это указывает на образование жирных кислот.

Динамика изменения общего содержания кислот в культуре *Ps. руюсуапеа* была прослежена при развитии на среде с гептаном. Летучие кислоты выделялись из культуральной жидкости при помощи отгонки с фосфорной кислотой. Подщелоченная культуральная жидкость предварительно упаривалась на водяной бане в 10—20 раз. Результаты одного из таких опытов представлены в табл. 1.

Эти данные показывают, что при развитии *Ps. руюсуапеа* на среде с гептаном наряду с увеличением числа клеток идет накопление летучих кислот.

К 72 час. содержание кислот уменьшается. Максимальное количество кислот составляет 6,8 ммол. на 1 л культуральной жидкости. В других опытах повторялась та же закономерность: сначала происходило увеличение содержания

Таблица 1

Развитие *Ps. рyосуапeа* на среде с гептаном

| Время, час. | Число бактерий $\times 10^{-6}$ | pH   | Количество кислот, ммол/л | Примечания                                  |
|-------------|---------------------------------|------|---------------------------|---------------------------------------------|
| 12          | 0,33                            | 7,44 | 0,4                       | При перегонке нет высокомолекулярных кислот |
| 24          | 0,9                             | 7,18 | 0,8                       | То же                                       |
| 36          | 3,8                             | 7,14 | 2,6                       | Есть высокомолекулярные кислоты             |
| 48          | 60                              | 6,48 | 5,4                       | " " "                                       |
| 60          | 72                              | 6,66 | 6,8                       | " " "                                       |
| 72          | 68                              | 6,66 | 3,6                       | " " "                                       |

жания кислот в среде до 5,4—7,0 ммол/л, а затем некоторое уменьшение. Уменьшение количества кислот может свидетельствовать о том, что кислоты являются промежуточными, а не конечными продуктами окисления углеводов.

Для того чтобы доказать, что эти кислоты являются промежуточными продуктами окисления углеводов, был поставлен следующий опыт. Кислоты, отогнанные из культуральной жидкости, нейтрализовались и упаривались досуха. Полученные натриевые соли добавлялись в качестве источника углерода к минеральной среде в количестве 9 ммол. на 100 мл среды. В этих условиях наблюдались хороший рост и развитие *Ps. рyосуапeа* и интенсивное выделение пигмента.

Хороший рост и пигментообразование наблюдались также в опытах, в которых в качестве единственного источника углерода давали 1% натриевых солей следующих кислот: уксусной, пропионовой, масляной, изовалериановой, капроновой и каприловой. При добавлении в среду 1% муравьиной кислоты роста *Ps. рyосуапeа* не происходило. Слабый рост без выделения пигмента имел место при содержании в среде 0,1% муравьиной кислоты.

Все эти данные свидетельствуют о том, что летучие кислоты действительно являются промежуточными продуктами окисления углеводов.

Нами предпринята попытка идентификации образующихся кислот. Для этого был проделан ряд качественных реакций на летучие кислоты. Четкий положительный результат дала только реакция с  $\text{AgNO}_3$ , показавшая присутствие муравьиной кислоты. Количественное определение муравьиной кислоты сулемовым методом и окислением ее бихроматом показало, что она является не единственной кислотой в отгоне. Для дальнейшей работы был использован метод хроматографии кислот на колонке из силикагеля (1).

Этот метод удобен для разделения кислот, он позволяет установить количество компонентов смеси. Характерное поведение муравьиной и уксусной кислот дает возможность быстро распознать их на хроматограммах. Для идентификации пропионовой, масляной и других кислот приходится использовать в качестве «свидетелей» соответствующие соединения известного строения.

Качественное определение хроматографическим методом летучих кислот из культуры на гептане показало, что в данном случае образуется муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты и какие-то высокомолекулярные кислоты, не определяемые хроматографическим способом, твердые при нормальных условиях. При окислении октана образуются те же самые кислоты, за исключением муравьиной. Образование муравьиной кислоты наблюдалось

во многих опытах с гептаном. В то же время ни в одном из опытов с октаном, проведенных в динамике, муравьиная кислота не была обнаружена.

Ввиду очень сходного строения гептана и октана можно считать, что окисление этих веществ осуществляется по одному типу. Наличие муравьиной кислоты в опытах с гептаном и отсутствие ее в опытах с октаном показывает, по-видимому, что в начальных стадиях окисления этих углеводородов происходит не обязательно по второму атому углеродной цепочки. В противном случае муравьиная кислота должна была бы обнаруживаться и в опытах с октаном. Возможно, что в начальных фазах окисления этих веществ происходит разрыв углеродной цепочки с образованием шестичленного соединения углерода; в результате такого разрыва на гептане образуется муравьиная кислота, а на октане — уксусная.

Таким образом, проведенное исследование дает основание для следующих выводов:

1. Изученная культура *Ps. ruosuauea* использует в качестве единственного источника углерода и энергии углеводороды парафинового ряда: гептан, октан, декан, а также углеводороды, содержащиеся в петролейном эфире, бензине, твердом парафине, и не способна использовать ароматические углеводороды.

2. Результаты анализа культуральной жидкости, а также данные опытов по использованию чистых веществ свидетельствуют о том, что альдегиды и летучие кислоты являются промежуточными продуктами окисления углеводородов.

3. При окислении октана образуются уксусная, пропионовая кислоты и высокомолекулярные неидентифицированные кислоты; при окислении гептана те же кислоты и муравьиная кислота.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову — научному руководителю этой работы

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
22 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Кретович, Т. В. Дроздова, И. С. Петрова, ДАН, 80, 409 (1951). <sup>2</sup> В. О. Таусон, С. Л. Шапиро, Микробиология, 3, в. 1, 79 (1932). <sup>3</sup> F. H. Allen, J. Inst. Petrol., 31, 9 (1945). <sup>4</sup> E. Beerstecher, Petroleum Microbiology, 1954. <sup>5</sup> H. Büttner, Arch. Hyg., 97, 12 (1926). <sup>6</sup> B. Imelik, C. R., 226, 2082 (1948). <sup>7</sup> B. Imelik, C. R., 227, 1178 (1948). <sup>8</sup> A. Janke, Österr. Bot. Zs., 94, 385 (1948). <sup>9</sup> N. L. Söhngen, Centr. Bact. Parasitenkunde Abt. II, 15, 513 (1906). <sup>10</sup> N. L. Söhngen, Centr. Bact. Parasitenkunde, Abt. II, 37, 595 (1913). <sup>11</sup> V. Treccani, L. Canonica, Ann. Microbiol., 5, 162 (1953). <sup>12</sup> V. Treccani, L. Canonica, M. G. de Girolamo, Ann. Microbiol., 6, 183 (1955).



А. Н. СЛАДКОВ

# ПОЛИМОРФИЗМ СПОР У ПТЕРИСА КРИТСКОГО

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 7 VIII 1957)

При изучении коллекции спор папоротников, входящих в состав флоры СССР, с целью составления ключа для определения спор в процессе спорово-пыльцевого анализа, автор встретился с интересным фактом полиморфизма спор птериса критского. Этот средиземноморский вид папоротника

(*Pteris cretica* L.) в пределах нашей страны встречается лишь в некоторых районах Кавказа (Колхида, Талыш)\* в лесах нижнего горного пояса или на сырых скалах. Птерис критский — единственный представитель рода *Pteris* L. на территории нашей страны; другие многочисленные виды этого рода обитают главным образом в тропиках.

Споры птериса критского весьма своеобразны и легко могут быть отличены от спор остальных папоротников нашей флоры (рис. 1). Типичные споры этого растения, как и все споры, развивающиеся в тетраэдрических тетрадах, имеют трехлучевую щель разверзания; дистальная сторона споры куполообразная, покрытая ярко выраженными неравновеликими бугор-

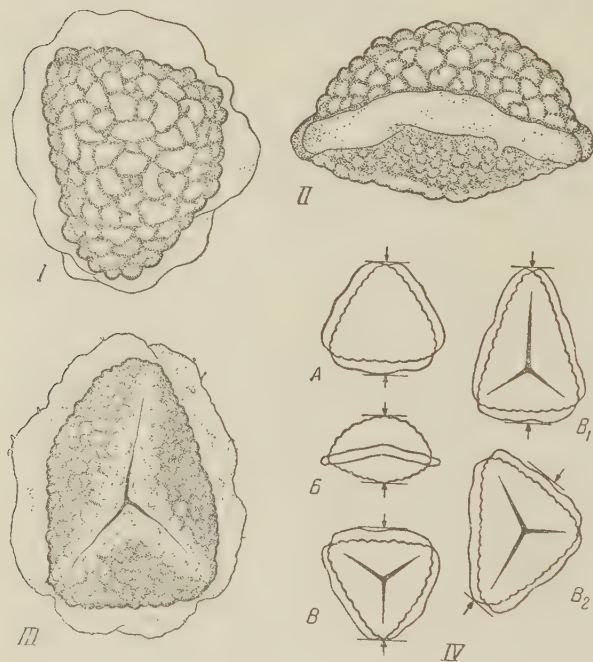


Рис. 1. Споры птериса критского: I — поверхность дистальной стороны; II — вид споры с экватора; III — поверхность проксимальной стороны; IV — схема. Направления измерений (указаны стрелками) и очертания спор: A и B — треугольно-округлое, B<sub>1</sub> и B<sub>2</sub> — неправильно-треугольно-округлое

ками; проксимальная сторона трехгранно-пирамидальная (иногда — вмятая), также бугорчатая, однако бугорки здесь более мелкие, чем на дистальной стороне, и нередко менее резко оконтуренные. Около лучей щели разверзания бугорки обычно крупнее остальных бугорков проксимальной поверхности споры; расположены они, как правило, более тесно и образуют

\* Есть указание и на находку его на Южном берегу Крыма (8).



доль лучей щели фестончатую кайму (рис. 1, III). По границе дистальной проксимальной сторон (по экваториальной линии споры) проходит валикоподобный вырост оболочки, обычно прерывающийся или сужающийся при рассматривании споры в полярном положении) «по углам» споры, т. е. против окончаний лучей щели разверзания; однако у некоторых спор можно видеть сужения этого валикоподобного выроста и в других местах экватора споры. Размеры спор на препаратах, приготовленных ацетоллизным методом, следующие: больший диаметр в полярном положении споры (рис. 1, размеры А и В) колеблется от 44 до 67  $\mu$ , преобладают споры размером 51—58  $\mu$ ; полярный поперечник в боковом (экваториальном) положении



Рис. 2. Полиморфизм спор птериса критского. Ряды а — б — в — г — з и а — д — е — ж — з — переход от радиальных трехлучевых спор к билатеральным однолучевым; ряд и — к — л — м — н — переход от радиальных трехлучевых спор к радиальным четырехлучевым

споры (рис. 1, размер В) составляет от 32 до 42  $\mu$ , преобладающие размеры 35—39  $\mu$ . В препаратах, прошедших щелочную подготовку, размеры спор меньше: А и В — от 28 до 58  $\mu$  (преобладают 35—45  $\mu$ ), Б — от 19 до 34  $\mu$  (преобладают 22—29  $\mu$ ). Общие очертания спор в полярном положении либо треугольно-округлые, либо неправильно треугольно-округлые (рис. 1, VI).

Кроме описанных выше типичных спор птериса критского в эталонных препаратах были обнаружены споры билатерального строения (с однолучевой щелью разверзания) и споры с четырехлучевой щелью разверзания, а также и переходные формы к ним от типичных тетраэдрических (трехлучевых) спор (рис. 2).

В литературе имеются сведения о ненормальных формах спор папоротников. Так, например, И. Д. Чистяков <sup>(1)</sup> сообщает о необычно крупных спорах *Aspidium* и *Angiopteris*, образовавшихся непосредственно из материнских клеток спор (без деления их) или лишь по две из каждой материнской клетки, о спорах, оставшихся соединенными по две или четыре из-за неполной плазмотомии при редукционном делении в материнской клетке

спор, а также и о сложных спорах, возникших в результате нерасхождения всех четырех или других соседних дочерних клеток материнской клетки спор, обусловившего образование общего экзоспория для четырех или двух клеток. Об особо крупных спорах ужовников, образовавшихся по одной или по две из материнской клетки, пишут также С. И. Ростовцев <sup>(1)</sup> и Г. Биттер <sup>(5)</sup>.

Указания на нахождение у некоторых папоротникообразных (в том числе и у птериса критского) наряду с радиальными трехлучевыми спорами и билатеральных однолучевых имеются в работе О. Селлинга <sup>(6)</sup>; в билатеральных спорах ужовника обыкновенного упоминает также и С. И. Ростовцев <sup>(1)</sup>\*. Рисунок спор птериса критского с трехлучевой и однолучевой щелью разверзания приводит М. А. Седова <sup>(2)</sup>, хотя считает, что споры с однолучевой щелью — это те же радиальные (трехлучевые) споры, но лишь смятые таким образом, что «два луча щели широко раскрываются, а часть споры с расположенным на ней третьим лучом щели подворачивается». Такая деформация спор возможна, но в этом случае третий луч щели легко обнаруживается при опускании тубуса микроскопа.

Автор располагал эталонными препаратами спор птериса критского пяти экземпляров этого вида, собранных в различных пунктах Западного Закавказья. Среди спор всех пяти экземпляров были обнаружены в не-

большом числе споры с однолучевой и четырехлучевой щелью разверзания. На схеме (рис. 2) представлены возможные пути перехода от типичных радиальных трехлучевых спор через промежуточные формы к билатеральным однолучевым и радиальным четырехлучевым. Все зарисованные промежуточные формы также можно наблюдать в препаратах.

Билатеральные однолучевые споры, как видно из схемы, могут образовываться из радиальных трехлучевых двумя путями: 1) благодаря сильному удлинению одного луча щели разверзания при одновременном укорочении, а затем и полной редукции двух других лучей (ряд  $a-b-v-g-z$ ) — при этом споры по своим общим очертаниям также составляют ряд: треугольно-округлые — неправильно-треугольно-округлые («равнобедренный треугольник с узким основанием») — эллиптические; 2) благодаря удлинению двух лучей щели разверзания и увеличению угла между ними при одновременной редукции третьего луча (ряд  $a-d-e-j-z$ ); при этом споры по общим очертаниям также составляют ряд: треугольно-округлые — неправильно-треугольно-округлые («равнобедренный треугольник с широким основанием») — эллиптические. Таким образом, единственный луч щели разверзания билатеральной споры может соответствовать либо одному, либо двум лучам трехлучевой щели радиальной споры. Следует отметить, что переходные формы ряда  $d-e-j$  встречаются в препаратах значительно реже, чем формы ряда  $b-v-g$ .

Ряд форм  $u-k-l-m-n$  представляет переход от радиальных трехлучевых спор к радиальным четырехлучевым. Представить себе образование радиальных четырехлучевых спор в тетрадах нельзя; очевидно они должны возникать из материнской клетки спор по шесть (т. е. в гексадах).

Полиморфизм спор птериса критского, по-видимому, может быть связан с различиями в расхождении ядер и различиями в плазмотомии при редукционном делении материнских клеток спор. Так, для образования гексады необходимо одно лишнее деление двух из четырех ядер, образовавшихся в результате обычного мейоза. Для образования тетраэдрической тетрады радиальных трехлучевых спор при втором мейотическом делении дочерние ядра должны расположиться попарно в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, которые в свою очередь обе перпендикулярны плоскости первого деления ядра материнской клетки спор; для образования тет-

\* Правда, Ростовцев пишет, что развитая спора имеет округло-тетраэдрическую или округло-кубическую, или билатеральную форму, не останавливаясь на этом подробнее. Очевидно, здесь речь идет именно о форме споры, а не о типе строения.

рады билатеральных однолучевых спор после редукционного деления все четыре ядра могут лежать и в одной плоскости. Образование переходных форм спор также может зависеть от неправильностей в расхождении ядер и плазмотомии при мейозе.

Сам по себе факт возможности продуцирования особыми папоротникообразных как радиальных трехлучевых, так и билатеральных однолучевых спор (и переходных форм между ними), представляет интерес и в связи с тем, что в процессе исторического развития папоротникообразных билатеральные однолучевые споры, как свидетельствуют данные палеоботаники появились значительно позже радиальных трехлучевых.

† Всесоюзный аэрогеологический трест  
Министерства геологии и охраны недр СССР

Поступило  
3 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Ростовцев, Материалы к изучению группы ужовниковых папоротников, 1, *Ophioglossum vulgatum* L., М., 1892. <sup>2</sup> М. А. Седова, Морфология спор класса Filicales—папоротников, в кн. Пыльцевой анализ, М., 1950. <sup>3</sup> В. И. Талиев, Определитель высших растений Европейской части СССР, М., 1941. <sup>4</sup> И. Д. Чистяков, Изв. Имп. общ. любителей естествознания, антропологии и этнографии, 9. ч. 2 (1871). <sup>5</sup> G. Bitter, Ophioglossaceae, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Teil 1, Abt. 4, Leipzig, 1902. <sup>6</sup> O. H. Selling, Studies in Hawaiian Pollen Statistics, 1, Göteborg, 1946



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. Ф. БЕЛИКОВ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОСИНТЕЗА У СОИ  
ПРИ ЧАСТИЧНОМ УДАЛЕНИИ БОБОВ И ЛИСТЬЕВ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 29 VI 1957)

Ранее нами сообщалось, что у сои продукты фотосинтеза от листа каждого узла поступают только тем бобам, которые находятся в его пазухах, т. е. используются локально (<sup>1,2</sup>).

В практике часто отмечаются случаи, когда в связи с поражением вредителями или болезнями бобы у некоторых узлов отсутствуют, а листья сохраняются. Для решения вопроса, куда в таких случаях поступают продукты фотосинтеза от этих листьев, нами в 1954—1956 гг. были проведены опыты с подкормкой радиоактивным углеродом ( $C^{14}O_2$ ) листьев сои, у которых отсутствовали бобы. Растения выращивались в Дальневосточном ботаническом саду на малых делянках. Способ подкормки и взятие проб для подсчета радиоактивности проводились так же, как было описано нами ранее (<sup>1</sup>). В опыте была соя сорта Приморская 529.

В 1954 г. у растения сои радиоактивным углеродом ( $C^{14}O_2$ ) подкармливался лист 10-го узла, у которого перед этим были удалены бобы. Опыт с подкормкой проводился 18 IX. К этому времени во всех узлах растения имелись бобы, происходил налив зерна. У данного растения имелись три боковые ветви. После подкормки растение оставалось на месте до полного созревания бобов, и в первых числах октября оно было убрано. Для подсчета радиоактивности из семян делались таблетки из 1—2 зерен диаметром 17 мм.

Подсчет импульсов дал следующие результаты:

|                                                          |    |    |    |    |    |     |     |     |
|----------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| Узлы, снизу вверх,                                       | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 | 9   | 8   | 7   |
| Число импульсов<br>в 1 мин. на диск<br>таблетки из семян | 48 | 45 | 33 | 36 | —  | 636 | 764 | 676 |

Из этих данных видно, что от листа 10 узла продукты фотосинтеза поступали в семена бобов выше- и нижележащих узлов.

При этом радиоактивного углерода в бобах узлов выше опытного листа обнаружено в несколько раз меньше, чем в бобах узлов нижнего яруса.

Кроме того, радиоактивный углерод был обнаружен в семенах всех трех ветвей в количестве от 32 до 315 имп/мин на диск таблетки.

Подобный опыт с подкормкой  $C^{14}O_2$  был нами повторен в 1956 г. Результаты получены аналогичные. В семенах бобов активного углерода обнаружено в несколько раз больше, чем в семенах бобов, расположенных выше.

Радиоактивный углерод обнаружен также и в семенах бобов всех ветвей, которые обычно размещаются в узлах нижнего яруса растения.

В листовых пластинках большое количество радиоактивного углерода было отмечено только в подкормленном листе, а в остальных листьях нижнего и верхнего ярусов он отсутствовал.



Далее, в том же 1956 г., мы провели такой эксперимент; у I группы растений сои в нижнем ярусе были удалены бобы, но оставлены листья, а в верхнем ярусе, наоборот, удалены были листья, а оставлены бобы.

У II группы растений в нижнем ярусе удалялись листья, оставлялись бобы, а в верхнем ярусе удалялись бобы, оставлялись листья. Операция удаления листьев проведена 27 IX, когда большая часть листьев была еще зеленой. Бобы убраны в половине октября, после полного их созревания, а затем проведен учет их радиоактивности.

Постановкой данного опыта имелось в виду проследить за распределением ассимилятов в организме растений при таких искусственно созданных условиях размещения бобов и листьев.

Из I группы растений удалялись листья 2, 4, 7, 8 и 9 узлов, и в этих же узлах были оставлены бобы, а на 10—14 узлах листья не удалялись, а удалены были бобы. Подкормлен лист 11-го узла. Были получены следующие данные распределения соединений радиоактивного углерода:

|                                                                   |                    |    |    |     |    |                      |     |     |    |    |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------|----|----|-----|----|----------------------|-----|-----|----|----|
| Узлы, снизу вверх,                                                | 14                 | 13 | 12 | 11  | 10 | 9                    | 8   | 7   | 4  | 2  |
| Число импульсов в 1 мин.<br>на диск листовых<br>пластинок (28 IX) | 0                  | —  | 0  | 796 | 0  | Листья удалены 27 IX |     |     |    |    |
| Число импульсов в 1 мин.<br>на диск таблетки из<br>семян (16 X)   | Бобы удалены 27 IX |    |    |     |    | 282                  | 116 | 136 | 42 | 88 |

Из этих данных видно, что в листовых пластинках всех узлов, кроме кормленного листа 11-го узла, радиоактивный углерод не был обнаружен. Но он был обнаружен в различных количествах в бобах всех узлов главного стебля. Кроме того,  $C^{14}$  имелся в семенах всех шести ветвей растения: от 10 до 284 имп/мин на диск таблетки.

Все это говорит о том, что бобы в нижнем ярусе могут сохраняться при отсутствии листьев (в загущенных посевах) в случае отсутствия бобов в узлах верхнего яруса.

Во II группе растений, у которых в верхнем ярусе были оставлены бобы, а удалены листья, радиоактивный углерод в семенах был обнаружен лишь в небольших количествах — до 10 имп/мин на диск таблетки. Этот факт указывает на то, что в движении ассимилятов в организме растений листьям, по-видимому, принадлежит большая роль. Исследования в этом направлении нами будут продолжены.

Приведенные выше цифровые данные говорят о том, что потребность бобов в ассимилятах выше, чем их обычно вырабатывается в ассимиляционном аппарате. Поэтому в случае гибели бобов в пазухе того или иного листа продукты фотосинтеза от последнего поступают бобам нижнего и верхнего ярусов растения, включая и боковые побеги. Локального распределения ассимилятов в этом случае не отмечается. Основной поток их направляется в узлы нижнего яруса, и значительно меньшая часть ассимилятов движется вверх. Эту биологическую особенность сои могли бы использовать селекционеры для получения наиболее полноценных семян в одних узлах, удаляя при этом бобы в других узлах.

Дальневосточный филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
28 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Ф. Беликов, ДАН, 102, № 2, 379 (1955). <sup>2</sup> И. Ф. Беликов, Физиол. раст., 2, в. 4, 354 (1955).

Член-корреспондент АН СССР Я. В. ПЕЙВЕ и А. Е. КРАУЯ

### ВЛИЯНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ДИНАМИКУ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ

Рядом исследователей было показано, что микроэлементы играют важную роль в ферментативных процессах, протекающих в клетках животных и растительных организмов (<sup>1-10</sup>).

В нашей работе мы ставили целью выяснить влияние бора, меди, цинка и марганца на динамику активности окислительно-восстановительных ферментов в различных сельскохозяйственных растениях.

Применялась предпосевная обработка семян овса, пшеницы, капусты и томатов следующими растворами микроэлементов (табл. 1).

Таблица 1

| Соединение<br>микроэлементов         | Концентрации растворов<br>в процентах |              |              |        |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|--------|
|                                      | овес                                  | пшени-<br>ца | капус-<br>та | томаты |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>       | 0,4                                   | 0,03         | 0,01         | 0,05   |
| CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 0,1                                   | 0,1          | 0,1          | 0,05   |
| ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,1                                   | 0,03         | 3,0          | 3,0    |
| MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 0,4                                   | 0,4          | 0,1          | 0,2    |

Указанные выше концентрации были приняты на основании предварительных опытов по влиянию микроэлементов на всхожесть и энергию прорастания семян исследуемых культур. Все растворы микроэлементов применялись из расчета 10 л на 100 кг семян. Семена, обработанные растворами микроэлементов, проращивались на фильтровальной бумаге, а затем проростки выращивались в течение 40 дней в условиях

водных культур на питательном растворе Кнопа.

В течение вегетационного периода в растениях по фазам развития определялась (до 5 раз) активность ферментов: аскорбиноксидазы, полифенолоксидазы и пероксидазы по методу, описанному К. Л. Поволоцкой и Д. М. Седенко (<sup>11</sup>).

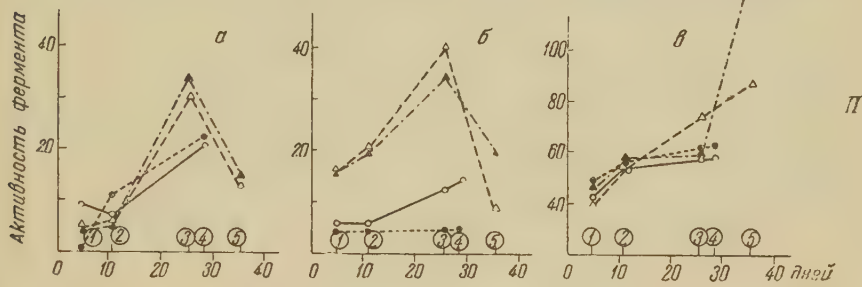
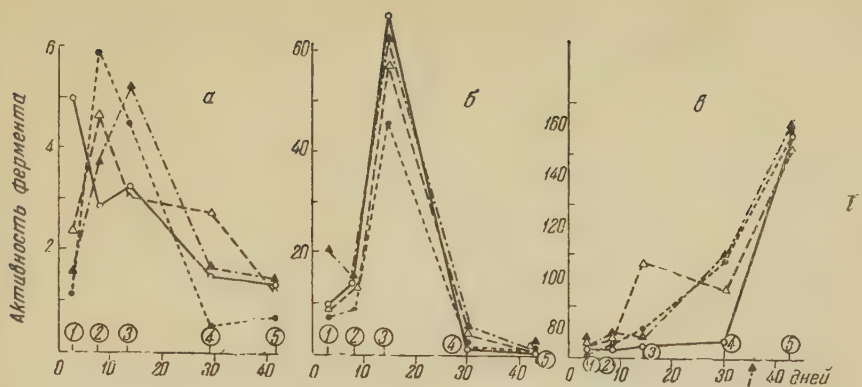
Активность ферментов выражена в миллиграммах аскорбиновой кислоты, окисленной в течение 30 мин. на 1 г сырой массы растений. При исследовании зародышей всех культур анализировались прорастающие семена целиком, вместе с колеоптилем и зародышевыми корешками. В фазах от 1—2 до 3—4 листьев для анализа бралась вся надземная масса. У овса и пшеницы в фазе стеблевания и колошения анализировались три верхних листа.

Результаты работ приведены на рис. 1 и 2. Отдельные микроэлементы следующим образом влияли на динамику активности ферментов.

Бор (рис. 1 А) повышает активность аскорбиноксидазы в период появления всходов овса и снижает эту активность в фазу 1—2-го листа. В фазу стеблевания и колошения активность аскорбиноксидазы в варианте с бором снова повышается. У пшеницы повышенная по сравнению с контролем активность аскорбиноксидазы в вариантах с бором наблюдается только в фазу появления 2 настоящих листьев.

Действие бора на активность ферментов зависит от культуры и от фазы развития растений. Бор несколько повышает активность аскорбиноксидазы у томатов. У капусты в то же время в период всходов активность аскорбин-

А



Б

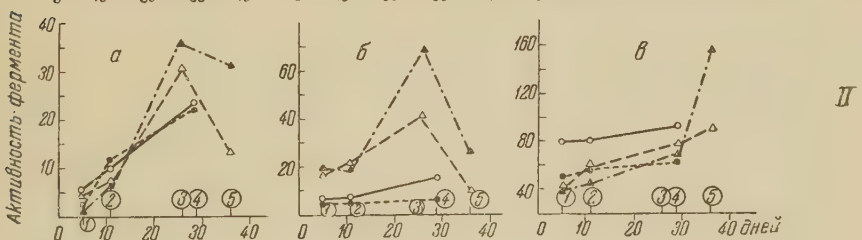
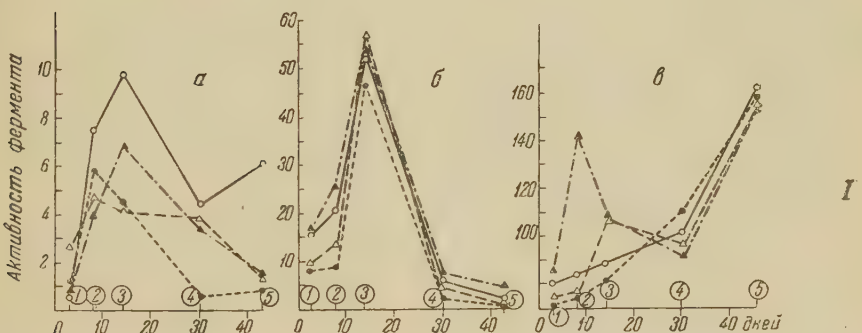


Рис. 1. Действие микроэлементов на динамику активности ферментов в растениях. А — бор, Б — медь. I — пшеница и овес, II — капуста и томаты. а — аскорбиноксидаза, б — полифенолоксидаза, в — пероксидаза. Цифры 1—5 в кружках на оси абсцисс — сроки взятия образцов; для пшеницы и овса: 1 — появление всходов, 2 — фаза 1-го настоящего листа, 3 — фаза 2-го настоящего листа, 4 — начало фазы стеблевания, 5 — начало фазы колошения; для капусты и томатов: 1 — появление всходов, 2 — фаза 1-го настоящего листа, 3, 4 — фаза 3—4-го настоящего листа, 5 — через 10 дней





указанных выше ферментов. Медь повышала активность пероксидазы в первые фазы развития у овса, пшеницы и капусты.

Цинк (рис. 2 А) у всех испытанных растений и почти во все сроки взятия проб повышал активность полифенолоксидазы. В этом отношении он проявлял действие, сходное с действием меди. В отношении действия цинка на активность аскорбинооксидазы и пероксидазы всех изучаемых культур четких закономерностей не выявлено. Намечается положительное действие цинка на активность аскорбинооксидазы лишь в момент появления всходов пшеницы и овса.

Под влиянием цинка некоторое повышение активности пероксидазы в большинстве сроков взятия проб наблюдалось у пшеницы и капусты, в то время как у овса и томатов цинк чаще всего снижал активность этого фермента.

Марганец (рис. 2 Б) заметно увеличивал одновременно активность аскорбинооксидазы, полифенолоксидазы и пероксидазы у овса, но не оказывал почти никакого действия на эти ферменты у пшеницы и других культур. В то же время у капусты Mn несколько повышал активность полифенолоксидазы при одновременном снижении активности пероксидазы.

Необходимы дальнейшие исследования по вопросу о действии микроэлементов на ферментативные процессы в растениях.

Институт биологии  
Академии наук ЛатвССР

Поступило  
29 VII 1957.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Опарин, Журн. общ. биол., № 6 (1951). <sup>2</sup> Л. К. Островская, Т. М. Яковенко, Сборн. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине, Рига, 1956. <sup>3</sup> М. М. Окунцов, О. А. Роньжина, Там же. <sup>4</sup> М. Я. Школьник, Там же. <sup>5</sup> W. D. McElroy, A. Nason, Mechanism of Action of Micronutrient Elements in Enzyme Systems, Baltimore, 1954. <sup>6</sup> E. I. Hewitt, Ann. Rev. Plant Physiol., 2, 25 (1951). <sup>7</sup> D. E. Green, H. Beinert, Biochem. and Biophys. Acta, 11, № 4 (1953). <sup>8</sup> Ph. W. Grimm, P. I. Allen, Plant Physiol., 29, № 4, 369 (1954). <sup>9</sup> V. Sadasivan, Arch. Biochem., 28, 100 (1950). <sup>10</sup> R. Overstreet, L. Jacobson, Ann. Rev. Plant Physiol., 3, 189 (1952). <sup>11</sup> К. Л. Поволоцкая, Д. М. Седеенко, Биохимия, 20, в. 1 (1951).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. СВЕТОВИДОВ

## О ЧЕРНОМОРСКИХ ВИДАХ РОДА SCORPAENA

В Черном море из обширного сем. Scorpaenidae несомненно встречается лишь один довольно обычный и широко распространенный здесь вид — *Scorpaena porcus* L., обнаруженный еще первыми исследователями (<sup>14-16</sup>, <sup>3, 4</sup>), и в дальнейшем неизменно упоминаемый во всех последующих фаунистических работах.

Позднее Остроумовым (<sup>5</sup>) было отмечено, что в Черном море, у Балаклавы и в Стрелецкой бухте у Севастополя, изредка встречается второй вид — *S. scrofa* L. По его указанию, *S. porcus* и *S. scrofa* отличаются окраской, а также тем, что у первого самые длинные лучи в спинном плавнике III, IV и V, в анальном — III, у второго — в спинном — III, в анальном — II.

Зернов (<sup>2</sup>), переопределив, как он пишет, экземпляры *S. scrofa* (Остроумова?), пришел к выводу, что они относятся к *S. porcus*. Это им было установлено по различию обоих видов в строении чешуй по работе Жаке (<sup>13</sup>). Наиболее характерный признак *S. scrofa* — наличие кожных лопастей на нижней челюсти, а также количество поперечных рядов чешуй и др. — этими авторами не учитывался.

Сластененко (<sup>6</sup>), исследовавший *S. scrofa* по коллекциям Зоологического института АН СССР, обнаружил, что среди них имеются экземпляры как с кожными лопастями на нижней челюсти, так и лишенные их. Первых он считает относящимися к типичной форме *S. scrofa*, вторых выделил в особую форму *S. scrofa infraspecies afimbria*. Другие отличия между ними указаны им в самом общем виде: они отличаются числом лучей в спинном плавнике, чешуй над и под боковой линией на хвостовом стебле и другими признаками, без конкретных показателей. Исследованные им экземпляры *S. scrofa* *isp. afimbria* происходят от Алжира и Мадейры, один экземпляр из Черного моря от Геленджика. Кроме того, он указывает, что эта форма встречается также у Балаклавы и в Стрелецкой бухте у Севастополя. Последние два местонахождения указаны им, как видно из его более поздних работ (<sup>17, 18</sup>), по Остроумову (<sup>5</sup>), и, следовательно, не достоверны. Экземпляров с кожными лопастями на нижней челюсти в Черном море им не найдено. В последней работе Сластененко (<sup>18</sup>) *S. scrofa* *isp. afimbria* приводится под названием *S. notata afimbria*. *S. notata* Rafinesque 1810 общеизвестен как *S. ustulata* Lowe 1840 и под первым видовым названием с включением в него в качестве синонима второго упоминается, насколько известно, лишь де Буеном (<sup>8</sup>) и Фаулером (<sup>12</sup>). Следует отметить, что с заменой общепринятого во всех работах названия *S. ustulata* на *S. notata* вряд ли следует согласиться.

В обстоятельном обзоре рода *Scorpaena* восточной половины Атлантического океана и Средиземного моря (<sup>9</sup>) детально изучены в числе других *S. scrofa* и близкие к нему виды. Автором обзора также обнаружены экземпляры, близкие к *S. scrofa*, но не имеющие кожных лопастей на нижней челюсти. Эти экземпляры оказались относящимися к двум описываемым им видам (*S. stephanica* Cadenat и *S. elongata* Cadenat), от *S. scrofa*, помимо отсутствия кожных лопастей на нижней челюсти, они отличаются в основном

следующими приводимыми в определительной таблице обзора (<sup>9</sup>) признаками\*.

1 (2). Анальное отверстие расположено ближе к концу рыла, чем к концу хвостового плавника. Р (17) 18 . . . . . *S. stephanica*

2 (1). Анальное отверстие расположено ближе к концу хвостового плавника, чем к концу рыла. Р 19—20.

3 (4). Глаза небольшие, значительно меньше рыла, 65—77% длины его, или 19—22% длины головы. На нижней челюсти есть кожные лопасти. Предглазничная кость снизу с двумя шипами: передним, направленным вперед и обычно имеющим сзади небольшой дополнительный шип, и задним, раздвоенным и направленным вниз или немного назад. *S. scrofa*.

4 (3). Глаза больше, почти равны рылу, 90—100% длины его, или 24—26,5% длины головы. На нижней челюсти нет кожных лопастей. Предглазничные с двумя шипами: передним, направленным вперед, и задним, простым, нераздвоенным, направленным вниз . . . . . *S. elongata*

К сказанному в определительной таблице следует добавить, что у *S. stephanica* кожных лопастей на нижней челюсти нет, менее многочисленны, чем у *S. scrofa*, есть на голове и на теле; глаза приблизительно равны рылу, составляют 90—103% длины его, или 22—28% длины головы, предглазничная кость с двумя выступающими вниз шипами, передний из них направлен почти горизонтально вперед, раздвоен — у его основания сзади расположен меньший по размерам дополнительный шип, направленный вперед, вниз или назад; второй, больший по размерам, задний шип изогнут и направлен вершиной назад (рис. 1). При этом необходимо отметить, что у двух исследованных экземпляров позади второго дополнительного шипа имеется меньший по размерам третий дополнительный шип, у одного экземпляра передний шип не раздвоен и задний менее направлен вниз, и у одного — передний шип расположен около заднего, не разделен, оба направлены вниз. В остальном все эти экземпляры типичны по основным признакам. Необходимо здесь же сказать, что *S. ustulata* (*S. notata* Raf.) характерен крупными глазами, значительно превосходящими рыло (115—140% длины его или 28—36% длины головы), и рядом других признаков, между тем как у перечисленных в таблице видов, как показывают приведенные выше данные, диаметр его меньше длины рыла, реже равен или слегка превосходит ее (65—103% длины рыла, или 19—28% длины головы). Что касается кожных лопастей на нижней челюсти у *S. ustulata*, то наиболее часто они крайне редуцированы, у крупных экземпляров иногда совершенно отсутствуют, но у молодых довольно хорошо развиты, точно так же как встречаются и взрослые, имеющие их (<sup>9</sup>). У трех небольших экземпляров *S. ustulata* из Адриатического моря, имеющих в коллекциях Зоологического института, эти лопасти отсутствуют.

Экземпляры, по которым описан *S. scrofa* isp. *afimbria*, а также и другие, поступившие в коллекции Зоологического института позднее, по всем основным признакам, перечисленным в определительной таблице, и преобладающему числу других идентичны с *S. stephanica*. Единственным исключением из характерных для *S. stephanica* признаков является наличие у большинства исследованных экземпляров большего или меньшего коли-

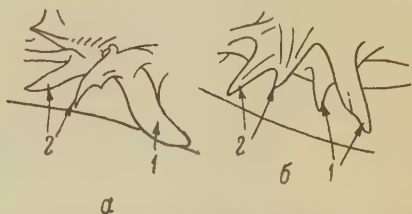


Рис. 1. Расположение шипов на предглазничной кости у *Scorpaena afimbria* (а) и *S. scrofa* (б). 1 — задний шип, раздвоенный у *S. scrofa*; 2 — передний шип, сзади него у обоих видов по меньшему шипу, у *S. afimbria*, иногда имеющему третий небольшой шип

\* Приводимая здесь часть оригинальной таблицы для двух последних видов дополнена процентными отношениями диаметра глаза к длине рыла, взятыми из описаний этих видов. Процентные отношения диаметра глаза к длине головы в оригинальной определительной таблице обзора и в описании видов не соответствуют друг другу. Здесь они приведены из описаний обоих видов.



чества тонких, не налегающих друг на друга чешуй на груди и горле, а у некоторых и впереди основания грудных плавников (основание грудных плавников голое), отсутствующих по описанию. Следует отметить, что у всех исследованных экземпляров *S. scrofa* горло и грудь голые. Наличие чешуй на груди и горле из видов *Scorpaena*, встречающихся в восточной половине Атлантического океана и в Средиземном море, свойственно *S. canariensis* Sauvage 1878 и *S. maderensis* Valenciennes 1833. Оба эти вида наиболее существенно отличаются от всех перечисленных в определительной таблице видов тем, что у них нет затылочного углубления, свойственного рассматриваемым трем видам, у них меньше лучей в грудном плавнике (P16 у первого и 15 у второго), у *S. maderensis* на предглазничной кости один направленный назад шип, у *S. canariensis* два, направленных вперед.

Таким образом, по правилам приоритета видовое название *S. stephanica* Cadenat 1944, должно быть заменено на *S. afimbria* Sastenenko 1935.

*S. afimbria* является несомненно самостоятельным видом, достаточно хорошо отграниченным от близких к нему. Как видно из определительной таблицы, от наиболее близкого к нему *S. scrofa*, с которым он ранее смешивался, *S. afimbria* отличается положением анального отверстия ближе к концу рыла, чем к концу хвостового плавника, отсутствием кожных лопастинок на нижней челюсти, меньшим числом лучей в грудном плавнике, более крупными глазами относительно длины головы и в особенности рыла. Кроме того, задний шип на предглазничной кости у *S. afimbria* простой, у *S. scrofa* — раздвоенный. Поэтому нет оснований считать *S. afimbria* формой *S. scrofa*. Упомянутых выше отличий, на которые указывает Сластененко <sup>(6)</sup>, в числе лучей спинного плавника и чешуй над и под боковой линией на хвостовом стебле нет. Что касается отнесения *S. afimbria* в качестве формы к *S. ustulata* Lowe et auct. (= *S. notata* Raf.), то, как видно из приведенных выше отличительных признаков, для последнего вида характерны большие глаза, сильно превосходящие длину рыла и не встречаемые ни у одного из рассматриваемых видов, грудь и горло голые, чешуи впереди анального отверстия у него крупные и менее многочисленные. От более близкого *S. elongata* *S. afimbria*, как и от *S. scrofa*, отличается положением анального отверстия, числом лучей в грудном плавнике. Кроме того, у *S. elongata* как передний, так и задний шипы на предглазничной кости простые, не раздвоенные.

*S. afimbria*, по указанию Сластененко <sup>(6)</sup>, встречается в Средиземном море, однако в числе местонахождений он отмечает, кроме Алжира (2 экз.), и Мадейру (6 экз.). Позднее <sup>(9)</sup> этот вид в Атлантическом океане был найден также вдоль западных берегов Африки у Мавритании, Порт-Этьенн (11 экземпляров) и южнее на глубине 150—250 м у Сенегала и Гвианы (4 экз.). По имеющимся в коллекциях Зоологического института экземплярам, распространение этого вида в Средиземном море значительно шире: он встречается также у Ниццы (1 экз.) и Неаполя (2 экз.). Из Черного моря известен лишь один небольшой (15,6 см) экземпляр от Геленджика (рис. 2).

Нахождение *S. afimbria* в Черном море представляет большой интерес.

Как известно <sup>(1)</sup>, из рыб средиземноморского происхождения с пелагической икрой и личинками в Черном море натурализовались в основном виды, развитие которых происходит в верхних слоях воды. Условия развития икры и личинок *S. afimbria* неизвестны, так как они, подобно взрослым, смешивались с икринками и личинками *S. scrofa*. В отличие от живущего в прибрежной области *S. porcus*, развитие которого происходит в поверхностных слоях воды, вследствие чего этот вид натурализовался в Черном море и является здесь обычной рыбой, личинки *S. scrofa* и, вероятно, *S. afimbria* развиваются на больших глубинах, причем в Средиземном море 23% общего количества их были пойманы на глубине свыше 150 м <sup>(11)</sup>. Выше отмечалось, что и взрослые *S. afimbria* встречались на глубине 150—



50 м. Следовательно, вряд ли можно полагать, что *S. afimbria* натурализовался в Черном море, а вероятнее всего и единственный пойманный здесь небольшой экземпляр зашел сюда через Босфор из Мраморного моря и прилегающих к нему Эгейского и Средиземного морей. В Мраморном море и Босфоре отмечено<sup>(10)</sup> всего лишь два вида *Scorpaena* (*S. porcus* и *S. scrofa*), в восточной части Средиземного моря<sup>(7)</sup>; кроме того, встречается *S. ustulata*. Несомненно, что в этих морях *S. afimbria* принимается за *S. scrofa*, или под последним названием смешиваются оба вида.



Рис. 2. *Scorpaena afimbria*. Черное море у Геленджика. Длина 16,7 см

Таким образом, в Черном море из рода *Scorpaena* обычен широко распространенный и часто встречаемый *S. porcus* и, кроме того, крайне редко может быть найден *S. afimbria*, который несомненно есть в Мраморном и Эгейском морях и в восточной части Средиземного моря. Поэтому крайне важно обратить внимание исследователей, занимающихся изучением фауны рыб этих морей, на *S. scrofa* и выяснить, встречается ли здесь лишь этот вид, что мало вероятно, или с ним смешивается *S. afimbria* и, возможно, *S. elongata*.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
19 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Водяницкий, Раб. Новоросс. биол. ст. им. В. М. Арнольди, в. 4 (1930).
- <sup>2</sup> С. А. Зернов, Зап. Акад. наук (VIII), физ.-мат. отд., 32, 1 (1913).
- <sup>3</sup> К. Ф. Кесслер, Путешествие к северному берегу Черного моря и в Крым, 1860.
- <sup>4</sup> К. Ф. Кесслер, Рыбы Арало-Каспийско-Понтийской ихтиологической области, 1877.
- <sup>5</sup> А. Остроумов, Вестн. рыбпромышл., 11, 7, 8, 9 (1896).
- <sup>6</sup> Е. П. Сластененко, ДАН, 1, 1 (1935).
- <sup>7</sup> A. Ben-Tuvia, Sea Fisher. Res. Station, Israel, Bull. 8 (1953).
- <sup>8</sup> F. de Buen, Fauna ictiologica, Catálogo de los peces Ibéricos: de la planicie continental, aguas dulces, pélagicos y de los abismos próximos, p. II, Madrid, 1935.
- <sup>9</sup> J. Cadenat, Rev. Trav. Off. Pêches Marit., 13, 1—4 (1944).
- <sup>10</sup> R. A. Rhasis Erazî, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, (B), 7, 1—2 (1942).
- <sup>11</sup> L. Fage, Rep. Dan. Oceanogr. Exped. 1908—1910 to Mediterr. and Adj. Seas, № 4, 2 (Biology), A, 3 (1918).
- <sup>12</sup> H. W. Fowler, Mar. Fish. West. Africa, 2 (1936).
- <sup>13</sup> M. Jaquet, Bull. Inst. Oceanogr., № 109 (1907).
- <sup>14</sup> A. Nordmann, Faune Pontique, 3 (1840).
- <sup>15</sup> P. S. Pallas, Zoogr. Rosso-Asiat., 3 (1811).
- <sup>16</sup> M. Rathke, Mém., Savant étrangers, 3 (1837).
- <sup>17</sup> E. P. Sla-
- <sup>18</sup> E. P. Sla-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. А. ЕРМАКОВА

РАЗВИТИЕ СЕРДЕЧНО-МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ ПЛОДОВ ЧЕЛОВЕКА,  
ПЕРЕСАЖЕННОЙ НА МЕСТО СКЕЛЕТНОЙ МЫШЦЫ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 23 VII 1957)

Вопрос о способе саморепродукции сердечно-мышечной ткани нельзя считать удовлетворительно разработанным. Способ нарастания массы сердца, в особенности в постэмбриональном периоде, до сих пор остается неясным. Неизвестно, имеет ли место саморепродукция элементов строения сердечно-мышечной ткани — миофибрилл, мышечных волокон, а также ядер и клеточных органоидов. Считается, что эти процессы в сердечно-мышечной ткани в постэмбриональном состоянии выражены очень слабо<sup>(1)</sup>. Отсюда широко распространенное представление об отсутствии физиологической регенерации в мышце сердца и неспособности сердечно-мышечной ткани к репаративной регенерации<sup>(2,3)</sup>.

Экспериментальные исследования восстановительных свойств сердечно-мышечной ткани весьма немногочисленны. Это исследование развития эмбриональной сердечно-мышечной ткани в культурах вне организма<sup>(4-6)</sup> и на хориоаллантоидной оболочке куриного зародыша<sup>(7)</sup>, а также немногие работы по регенерации сердечной мышцы<sup>(8,9)</sup>.

А. Н. Студитским предложен метод пересадок измельченной сердечно-мышечной ткани на место полностью удаленной скелетной мышцы цыпленка. В этих условиях наблюдается развитие миобластов, что свидетельствует о возможности саморепродукции сердечно-мышечной ткани при определенных условиях миобластическим путем.

В настоящей работе поставлена задача — изучить развитие сердечно-мышечной ткани человеческих плодов в пересадках на место полностью удаленной скелетной мышцы цыпленка.

Пересаживались сердца плодов 2-месячного утробного возраста, пульсирующие сердца плодов 5- и 6-месячного возраста и через 4 часа после клинической смерти сердце от 9-месячного плода.

Забой петушков производился на 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 13 и 14 день.

Микроскопический анализ трансплантируемой сердечной мышцы че-

Рис. 1. Ядра саркоплазмы с зубчатой полоской хроматина (1), идущей по большей оси ядра и полоской хроматина, слегка рассеянной по ядру (2). Трансплантат сердца на 1 день пересадки 5,5-месячного плода. Окраска по Фельгену. Ок. 10 ×, об. 90

Рис. 2. Веретенновидная клетка с пучковатой протоплазмой (1) и уплотненным ядром (2), сохранившая протоплазматическую связь (3) с остальной массой рыхлого симпласта. Веретенновидной формы миобласт с уплотненным ядром (4). Трансплантат сердца на 4 день пересадки 6-месячного плода. Окраска по Ясвину. Ок. 10 ×, об. 90

Рис. 3. Неправильно округлые (1) и веретенновидной формы мышечные клетки (2) на стадии митотического развития. Миобласты (3) по краям бесструктурного мышечного вещества сердца. Трансплантат сердца на 4 день пересадки 6-месячного плода. Окраска по Ясвину. Ок. 10 ×, об. 90

Рис. 4. Бесструктурное вещество сердечной мышцы с миобластами (1) и миобластами первых двух стадий (2, 3) митотического развития. Трансплантат сердца на 4 день пересадки 2-месячного плода человека. Окраска по Ясвину. Ок. 10 ×, об. 90

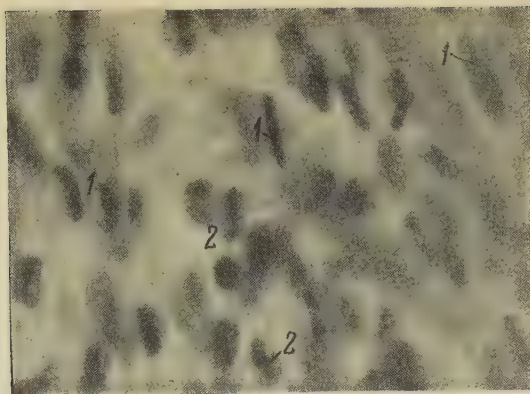


Рис. 1

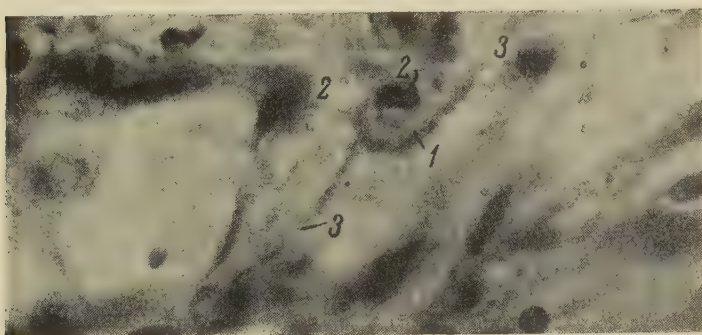


Рис. 2

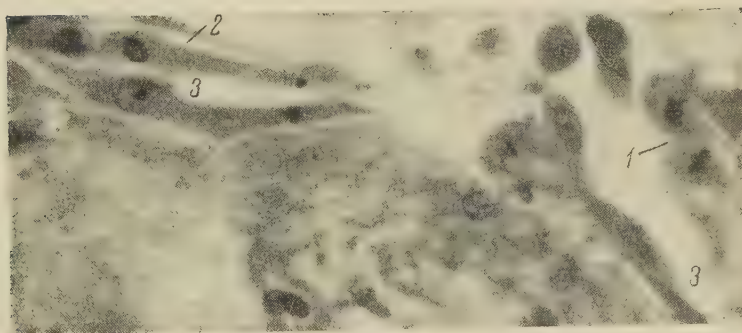


Рис. 3

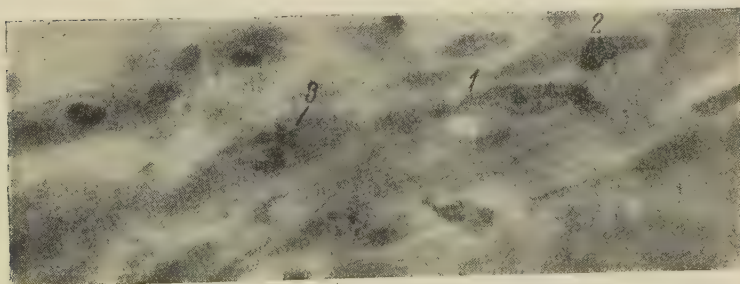
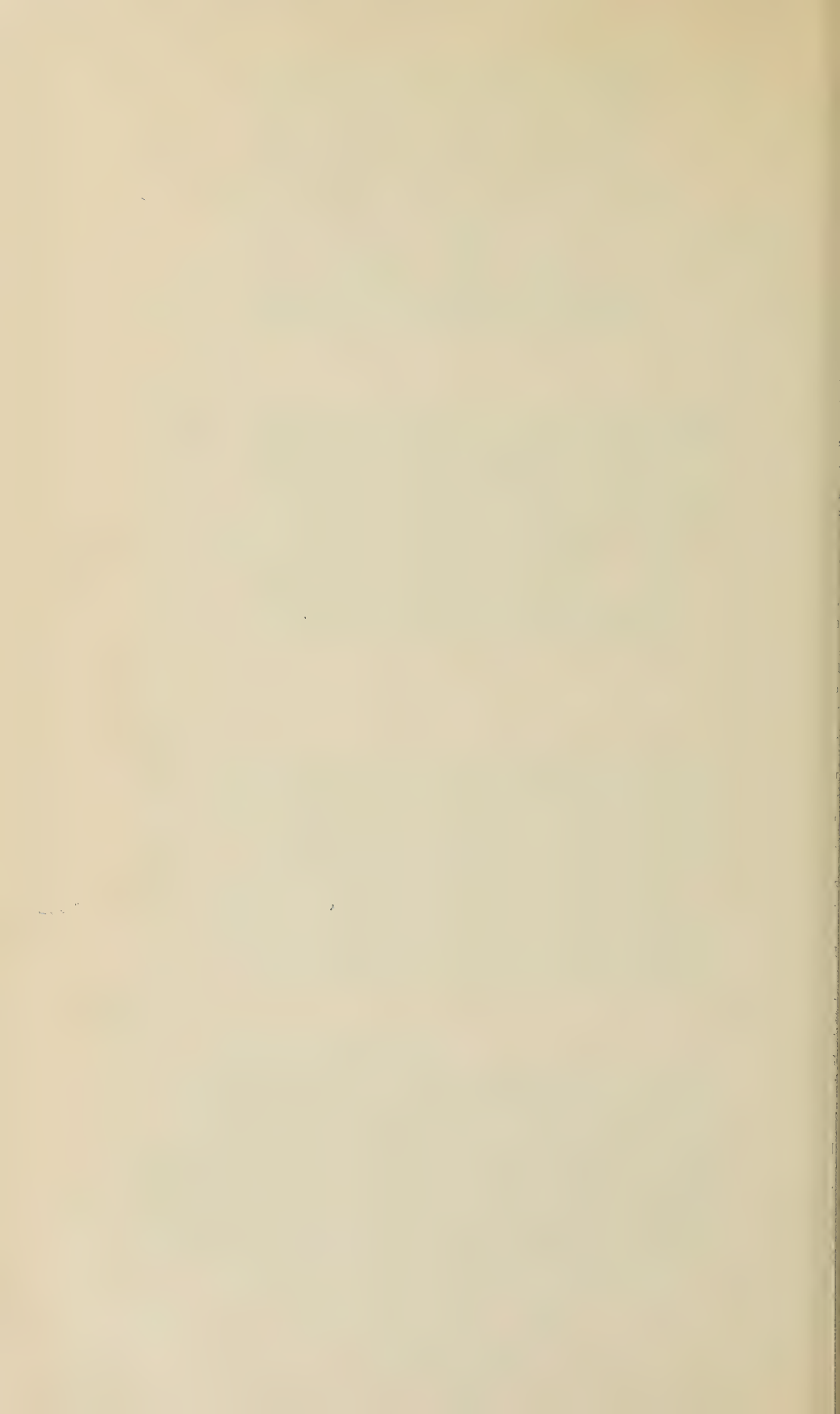


Рис. 4





овеческого плода в течение первых двух дней развития характеризуется деструктивными процессами. Наблюдается распад миофибрилл на зерна, образование зернистых и гомогенизированных масс саркоплазмы, побледнение, а затем и полное исчезновение ядер в некоторых частях мышечного симпласта. По краям пересаженных кусочков мышцы выстраивается множество многоядерных клеток, типа гигантских клеток вокруг инородных тел, которые фагоцитируют деструктированную дегенерирующую сердечно-мышечную ткань.

Последующие изменения трансплантата характеризуются процессами, ведущими в конечном счете к новообразованию клеточных структур типа миобластов. Этот процесс осуществляется следующим путем.

Первые признаки прогрессивных изменений в мышечных волокнах проявляются в развитии характерных ядерных форм с хроматином, извивающимся зубчатой полоской по наибольшей оси ядра, форм с полоской, слегка расходящейся по ядру и с равномерно лежащими по ядру гранулами хроматина (рис. 1).

Возможно, что переход к такому состоянию ядра сердечной мышцы обусловлен возникновением протоплазменно-ядерных отдельностей, подобно тому, как это демонстрировал Н. Н. Аничков. (<sup>10</sup>), рис. 33, 34 и 35 — различные стадии расхождения хроматиновых частиц при переходе сердечно-мышечных ядер с участком протоплазмы к фибробластическим клеткам мышечной природы). Но возможно, что эти ядра отражают реакцию сердечной мышцы на процессы накопления, синтеза хроматина в ядрах, ибо они замечаются перед появлением в саркоплазме в виде очагов множества компактных форм ядер полных хроматина, количество которых особенно велико на 2 и 3 день пересадки.

Лишь на 3 и 4 сутки после операции на фоне светлой мышечной протоплазмы симпласта с неплотными ядрами и ядрами лишь с несколькими зернами хроматина выявлялись структуры неправильно округлой и веретеновидной формы, которые несколько напоминали миобласты, но не являлись таковыми по ряду признаков.

Множество из этих форм имело пенистую протоплазму. Такое состояние протоплазмы, по данным А. А. Заварзина (<sup>11</sup>), наблюдалось в момент образования миобласта. Ф. Ф. Сысоев (<sup>12</sup>) описывал пузырчатую протоплазму миокарда у человека после ранения сердца; П. П. Румянцев (<sup>9</sup>) — в регенерирующей ткани миокарда кошки.

О том, что эти неправильно веретеновидной и округлой формы клетки являются продуктом развития мышечной ткани, свидетельствуют участки, в которых сохраняются протоплазматическая связь пузырчатой протоплазмы веретеновиднокруглых клеток с остальной массой рыхлого деструктивного симпласта мышечной ткани (рис. 2).

Следует заметить, что как на этой ступени развития, так и в первые двое суток во многих образующихся одноядерных участках, едва отделимых от большей части мышечного кусочка, наблюдались процессы внутриклеточного митотического деления ядер, что указывает не на механический распад волокон на кусочки, а на направленный процесс, связанный с развитием отделяющихся форм (рис. 3).

Вблизи таких групп переходных клеток обнаруживаются клетки правильно веретеновидной формы с тупыми концами, светлым округлым ядром и одним-двумя ядрышками. Это сердечные миобласты. Они чаще лежат там же, где и неправильно клеткоподобные формы, связанные с рыхлой мышечной протоплазмой. Поэтому возможно, что развитие миобластов в измельченном миокарде человека в ходе морфологических изменений трансплантата связано, как обнаружил А. Н. Студитский, с превращением в них вакуолизированных веретеновидных клеток.

Возникшие в условиях трансплантата сердечные миобласты продолжают митотически размножаться (рис. 4). Происходит, очевидно, и рост миобластов, так как по величине клетки эти различны. Развития миофибрилляр-

ных структур в условиях данного опыта не происходило. К 14 дню сердечный трансплантат, представленный тончайшей пленочкой, полностью рассасывается, как ткань, чужеродная организму цыпленка.

В ы в о д ы. 1. При пересадке сердечной мышцы человеческого плода (верхушечной области сердца) в организм цыпленка на место полностью удаленной двуглавой мышцы плеча в трансплантате развиваются сердечные миобластические клетки.

2. Существование клеточной миобластической стадии, хотя бы очень кратковременной, может иметь значение в решении вопроса о восстановительных свойствах сердечно-мышечной ткани.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
23 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Абрикосов, А. И. Струков, Патологическая анатомия, ч. 1, Общепатологические процессы, М., 1953, стр. 334. <sup>2</sup> А. А. Заварзин, А. В. Румянцев, Курс гистологии, М., 1946. <sup>3</sup> А. А. Заварзин, С. И. Щелкунов, Руководство по гистологии, Л., 1945, стр. 699. <sup>4</sup> O. M. Olivo, Arch. exp. Zellforsch., 8, 250 (1928—1929). <sup>5</sup> А. В. Румянцев Культуры тканей вне организма и их значение в биологии, М., 1932, стр. 324. <sup>6</sup> G. Levi, Ergebn. d. Anat. u. Entwicklungsgesch., 31, 546 (1934). <sup>7</sup> W. Dantschakoff, Zs. f. Anat. u. Entwicklungsgesch., 74, H. 4/6, 401 (1924). <sup>8</sup> К. А. Лавров, Тез. докл. 8 межкраевой конфер. физиол., биох. и фарм., Воронеж, 1948, стр. 92—94. <sup>9</sup> П. П. Румянцев, Экспериментально-гистологическое исследование сердечной мышцы кошки в возрастном разрезе, Кандидатская диссертация, Л., 1953, стр. 154. <sup>10</sup> Н. Н. Аничков, О воспалительных изменениях миокарда (кучению об экспериментальном миокардите), Докторская диссертация, СПб, 1912, стр. 193. <sup>11</sup> А. А. Заварзин, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 19, в. 3, 353 (1938). <sup>12</sup> Ф. Ф. Сысоев, Тр. Общ. патологов в СПб за 1912—1913, 1914, стр. 13.

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. О. ЗЕВАЛЬД

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ВИТАМИНА В<sub>1</sub>  
НА УСЛОВНО-РЕФЛЕКТОРНУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОБАК**

(Представлено академиком К. М. Быковым 17 V 1957)

В одной из предыдущих работ (<sup>1</sup>) нами было показано, что введение (подкожно) здоровым собакам витамина В<sub>1</sub> в дозах 2 и 5 мг в течение 11—13 дней не вызывало каких-либо заметных изменений со стороны условно-рефлекторной деятельности, а введение в дозах 10 и 20 мг в течение 20 дней приводило к изменениям функционального состояния коры больших полушарий, выразившееся в ослаблении условнорефлекторных реакций, неустойчивости их, нарушениях силовых отношений и т. п. Введение витамина В<sub>1</sub> *per os*, в дозах 50 и 100 мг в течение 10 дней не приводило к каким-либо заметным нарушениям функции коры больших полушарий.

Целью настоящей работы было выяснение влияния больших доз витамина В<sub>1</sub> на условнорефлекторную деятельность здоровых собак, и в частности на запредельное торможение, вызванное применением сверхсильного условного раздражителя. Опыты проведены на двух собаках (Узник и Трезор) по методу пищевых условных рефлексов.

Условные рефлексы у собак были выработаны на раздражители: звонок, свет, тон (громкостью 66 и 119,5 дб), бульканье + и бульканье — (дифференцировка). Как Узника, так и Трезора можно отнести к животным с сильным, уравновешенным типом нервной системы. У обеих собак вначале были выработаны условные рефлексы на тон 66 дб, а затем сразу, без постепенных переходов, на тон 119,5 дб. На этом фоне были проведены опыты с витамином. Витамин В<sub>1</sub> вводился Узнику путем подкожных инъекций в дозах 100 и 150 мг. Трезору витамин В<sub>1</sub> вводился с молоком, в дозах 500 мг. Результаты опытов приведены в следующих табл. 1 и 2.

Таблица 1

Средние величины условных рефлексов у собаки Узник при введении витамина В<sub>1</sub> подкожно в дозах 100 и 150 мг (в делениях шкалы за 6 дней)

| Условные<br>раздражители | При громкости<br>тона 66 дб<br>(оп. №№ 539—<br>542) | При гром-<br>кости тона<br>119,5 дб.<br>(оп. №№<br>546—551) | При введении<br>витамина В <sub>1</sub><br>по 100 мг (оп.<br>№№ 557—562) | При введении<br>витамина В <sub>1</sub><br>по 150 мг (в<br>конце опыта:<br>№№ 565—570) | После прекра-<br>щения введе-<br>ния витамина<br>В <sub>1</sub> (оп. №№<br>576—581) |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Звонок                   | 62                                                  | 61                                                          | 56                                                                       | 56                                                                                     | 62                                                                                  |
| Свет                     | 62                                                  | 54                                                          | 47                                                                       | 46                                                                                     | 55                                                                                  |
| Тон                      | 44                                                  | 36                                                          | 37                                                                       | 34                                                                                     | 35                                                                                  |
| Бульканье+               | 59                                                  | 44                                                          | 46                                                                       | 39                                                                                     | 47                                                                                  |
| Бульканье—               | 4                                                   | 8                                                           | 5                                                                        | 9                                                                                      | 6                                                                                   |
| Звонок                   | 45                                                  | 49                                                          | 42                                                                       | 45                                                                                     | 50                                                                                  |
| Сумма                    | 272                                                 | 244                                                         | 228                                                                      | 220                                                                                    | 249                                                                                 |



Как видно из табл. 1, рефлекс на тон громкостью 119,5 дб, по сравнению с величинами рефлексов на остальные раздражители в системе, имеет незначительную величину. Таким образом, усиление громкости тона с 66 до 119,5 дб вызвало развитие нерезко выраженного запредельного торможения на этот тон. Это запредельное торможение оказало свое влияние и на величину рефлексов на свет, и на бульканье+. Соответственно уменьшилась и сумма условных рефлексов. На этом фоне собаке ежедневно в течение

Таблица 2

Средние величины условных рефлексов у собаки Трезор при введении витамина В<sub>1</sub> per os в дозах 500 мг (в делениях шкалы за 6 дней)

| Условный раздражитель | При громкости тона 66 дб. (оп. №№ 481—486) | При громкости тона 119,5 дб (оп. №№ 488—489, 492—495) | При введении витамина В <sub>1</sub> в дозах 500 мг (с 10 дня введения, оп. №№ 507—512) | При введении витамина В <sub>1</sub> в дозах 500 мг (в конце опыта: №№ 513—518) | После прекращения введения витамина В <sub>1</sub> (в опытах №№ 519—524) |
|-----------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Тон                   | 29                                         | 19                                                    | 14                                                                                      | 10                                                                              | 17                                                                       |
| Касалка               | 51                                         | 34                                                    | 31                                                                                      | 22                                                                              | 30                                                                       |
| Бульканье +           | 26                                         | 24                                                    | 23                                                                                      | 20                                                                              | 22                                                                       |
| Бульканье —           | 4                                          | 4                                                     | 6                                                                                       | 7                                                                               | 4                                                                        |
| Тон                   | 20                                         | 13                                                    | 9                                                                                       | 5                                                                               | 12                                                                       |
| Касалка               | 35                                         | 26                                                    | 23                                                                                      | 19                                                                              | 29                                                                       |
| Сумма                 | 161                                        | 116                                                   | 100                                                                                     | 76                                                                              | 100                                                                      |

13 дней вводилось по 100 мг витамина В<sub>1</sub>. Введение витамина вызвало с 5-го дня его применения некоторое снижение величины условных рефлексов на звонок и свет, по сравнению с величинами этих рефлексов до начала введения витамина (см. табл. 1). Величины рефлексов при ежедневном в течение 11 дней введении витамина В<sub>1</sub> в дозах 150 мг оставались примерно на том же уровне. Но при этом наблюдалось иногда удлинение периода запаздывания, некоторая неустойчивость условнорефлекторных реакций, сонливость животного во время опыта и гипнотические фазы — уравнивательная и парадоксальная (опыты №№ 566 и 570, табл. 3).

Таблица 3

Узник. Введено 150 мг витамина В<sub>1</sub>

| Время            | №№ по порядку | Условный раздражитель | Время отставления, сек. | Период запаздывания, сек. | Величина условного рефлекса в делениях шкалы | Пищевая двигательная реакция* | Величина условного рефлекса за каждые 5 сек. | Величина безусловного рефлекса за 1 мин. |
|------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|
| в делениях шкалы |               |                       |                         |                           |                                              |                               |                                              |                                          |

Опыт № 566. 21 I 1955 г.

|            |     |              |    |   |    |       |            |     |
|------------|-----|--------------|----|---|----|-------|------------|-----|
| 3 ч. 18 м. | 143 | Звонок       | 20 | 2 | 42 | I, II | 5—7—12—18  | 462 |
| 3 ч. 23 м. | 292 | Свет         | 20 | 4 | 49 | I, II | 7—11—12—19 | 443 |
| 3 ч. 28 м. | 309 | Тон 119,5 дб | 20 | 4 | 19 | I, II | 2—4—4—9    | 416 |
| 3 ч. 33 м. | 306 | Бульканье +  | 20 | 3 | 44 | I, II | 9—11—12—12 | —   |
| 3 ч. 38 м. | 281 | Бульканье —  | 20 | 3 | 6  | I —   | 3—1—1—1    | 13  |
| 3 ч. 43 м. | 144 | Звонок       | 20 | 3 | 36 | I, II | 4—8—8—16   | 440 |

Опыт № 570\*\*. 2 III 1955 г.

|            |     |              |    |     |    |       |            |     |
|------------|-----|--------------|----|-----|----|-------|------------|-----|
| 2 ч. 02 м. | 151 | Звонок       | 20 | 4   | 65 | I, II | 4—14—18—29 | 468 |
| 2 ч. 07 м. | 296 | Свет         | 20 | 1   | 64 | I, II | 3—15—21—25 | 465 |
| 2 ч. 12 м. | 313 | Тон 119,5 дб | 20 | 3   | 36 | I, II | 3—6—11—16  | 461 |
| 2 ч. 17 м. | 310 | Бульканье +  | 20 | 3,5 | 48 | I, II | 7—11—12—18 | 482 |
| 2 ч. 22 м. | 285 | Бульканье —  | 20 | 2   | 12 | I —   | 2—3—4—3    | 11  |
| 2 ч. 27 м. | 152 | Звонок       | 20 | 2   | 57 | I, II | 5—13—16—23 | 480 |

\* I — первая пищевая двигательная реакция (к раздражителю), II — вторая пищевая двигательная реакция (к кормушке).

\*\* В паузах — дремлет.



Величина условного рефлекса на самый сильный раздражитель — тон — весь период применения витамина В<sub>1</sub> не изменялась. После прекращения инъекции витамина В<sub>1</sub> величины условных рефлексов быстро вернулись к исходным и явления гипнотизации исчезли.

У собаки Трезор усиление громкости тона с 66 до 119,5 дБ вызвало возникновение значительно выраженного запредельного торможения на этот сильный тон, оказавшее значительное влияние и на слабый раздражитель системы — касалку (см. табл. 2). Несколько раз за этот период наблюдались отказы животного от еды и иногда — удлинение периода запаздывания.

Таблица 4

Трезор. Введено 500 мг витамина В<sub>1</sub>

| Время                      | №№ по порядку | Условный раздражитель | Время отставления, сек. | Период запаздывания, сек. | Величина условного рефлекса в делениях шкалы | Пищевая двигательная реакция* | Величина условного рефлекса за каждые 5 сек. | Величина безусловного рефлекса за 1 мин. |
|----------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|
|                            |               |                       |                         |                           |                                              |                               | в делениях шкалы                             |                                          |
| Опыт № 509. 23. II 1955 г. |               |                       |                         |                           |                                              |                               |                                              |                                          |
| ч. 33 м.                   | 296           | Тон 119,5 дБ          | 30                      | 2,5                       | 17                                           | I, II                         | 3—2—2—0—<br>—4—6                             | 240                                      |
| ч. 37 м.                   | 534           | Касалка               | 30                      | 4,5                       | 27                                           | I, II                         | 1—3—6—5—<br>—7—5                             | 229                                      |
| ч. 41 м.                   | 296           | Бульканье +           | 30                      | 4                         | 23                                           | I, II                         | 1—1—0—5—<br>—6—10                            | 243                                      |
| ч. 45 м.                   | 273           | Бульканье —           | 30                      | 4                         | 2                                            | I, —                          | 1—1—0—0—<br>—0—10                            | 5                                        |
| ч. 49 м.                   | 297           | Тон 119,5 дБ          | 30                      | 12                        | 3                                            | I, II                         | 0—0—1—1—<br>—0—1                             | 222                                      |
| ч. 53 м.                   | 535           | Касалка               | 30                      | 4                         | 25                                           | I, II                         | 1—2—3—5—<br>—6—8                             | 220                                      |

Опыт № 509. 23. II 1955 г.

|          |     |              |    |     |    |       |                    |     |
|----------|-----|--------------|----|-----|----|-------|--------------------|-----|
| ч. 16 м. | 302 | Тон 119,5 дБ | 30 | 4   | 7  | I, II | 1-2-0-1-<br>-1-2   | 250 |
| ч. 20 м. | 540 | Касалка      | 30 | 2   | 50 | I, II | 5-6-6-8-<br>-11-14 | 257 |
| ч. 24 м. | 299 | Бульканье +  | 30 | 2   | 20 | I, II | 5-1-1-2-<br>-3-8   | 251 |
| ч. 28 м. | 276 | Бульканье —  | 30 | 4   | 9  | I —   | 1-1-1-3-<br>-1-2   | 15  |
| ч. 32 м. | 303 | Тон 119,5 дБ | 30 | 7   | 4  | I, II | 0-1-0-1-<br>-1-1   | 250 |
| ч. 36 м. | 541 | Касалка      | 30 | 3,5 | 35 | I, II | 2-5-5-8-<br>-5-10  | 252 |

\* См. примечание к табл. 3.

На этом фоне собаке ежедневно в течение 26 дней вводился витамин В<sub>1</sub> с молоком, в дозах по 500 мг. С 10 дня применения витамина В<sub>1</sub> можно было отметить некоторое снижение величин условных рефлексов, удлинение периода запаздывания и гипнотические фазы — уравнительную и парадоксальную (опыты №№ 509 и 512, табл. 4).

В последний период применения витамина В<sub>1</sub> условные рефлексы снизились еще больше, чаще наблюдались гипнотические фазы (уравнительная, парадоксальная и ультрапарадоксальная) и условнорефлекторные реакции стали менее устойчивыми. Временами отсутствовала вторая пищевая двигательная реакция (опыты №№ 514 и 516, табл. 5).

Как видно из табл. 2, особого влияния на запредельное торможение введение витамина В<sub>1</sub> не оказало. После прекращения дачи витамина В<sub>1</sub>

величины условных рефлексов быстро достигли почти исходного уровня и явления гипнотизации исчезли.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показывают, что введение собакам витамина В<sub>1</sub> в дозах 100 мг в течение 13 дней и 150 мг в течение 11 дней подкожно, и в дозах 500 мг в течение 6 дней приводит к ослаблению условнорефлекторных реакций, неустойчивости их, и явлению

Таблица 5

| Время | № по порядку | Условный раздражитель | Время отставления, сек. | Период запаздывания, сек. | Величина условного рефлекса в делениях шкалы | Пищевая двигательная реакция* | Величина условного рефлекса за каждые 5 сек. | Величина безусловного рефлекса за 1 мин. |
|-------|--------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|
|       |              |                       |                         |                           |                                              |                               | в делениях шкалы                             |                                          |

Опыт № 514. 4 III 1955 г.

|            |     |              |     |   |    |       |              |     |
|------------|-----|--------------|-----|---|----|-------|--------------|-----|
| 4 ч. 32 м. | 306 | Тон 119,5 дб | 30  | 4 | 6  | I, II | 1-1-0-0-0-4  | 219 |
| 4 ч. 36 м. | 544 | Касалка      | 30  | 3 | 38 | I, II | 3-4-5-7-8-11 | 220 |
| 4 ч. 40 м. | 301 | Бульканье +  | 30  | 4 | 18 | I, II | 2-2-3-4-4-3  | 221 |
| 4 ч. 44 м. | 278 | Бульканье —  | 30  | — | 0  | I —   | —            | 8   |
| 4 ч. 48 м. | 307 | Тон 119,5 дб | 30* | 4 | 5  | I, II | 1-1-0-0-1-2  | 220 |
| 4 ч. 52 м. | 545 | Касалка      | 30  | 4 | 24 | I, II | 2-2-2-4-6-8  | 218 |

Опыт № 516. 14 III 1955 г.

|            |     |               |    |     |    |       |             |     |
|------------|-----|---------------|----|-----|----|-------|-------------|-----|
| 3 ч. 56 м. | 310 | Тон 119,5 дб. | 30 | 8   | 6  | I, II | 0-1-0-1-2-2 | 233 |
| 4 ч. 00 м. | 548 | Касалка       | 30 | 17  | 14 | I —   | 0-0-0-1-7-6 | 238 |
| 4 ч. 04 м. | 303 | Бульканье +   | 30 | 4   | 7  | I, II | 1-2-0-2-2-0 | 234 |
| 4 ч. 08 м. | 280 | Бульканье —   | 30 | 3   | 14 | I —   | 3-2-2-3-2-2 | 8   |
| 4 ч. 12 м. | 311 | Тон 119,5 дб  | 30 | —   | 0  | I —   | —           | 238 |
| 4 ч. 16 м. | 549 | Касалка       | 30 | 3,5 | 4  | I, II | 0-0-1-0-3-0 | 239 |

\* См. примечание к табл. 3.

ниям гипнотизации. Эти изменения наступают при введении витамина В<sub>1</sub> через 20-30 минут после введения гипнотика и для проявления их требуются, по-видимому, значительно большие дозы витамина и более длительное время введения его. После прекращения введения витамина В<sub>1</sub> условнорефлекторная деятельность животных быстро возвращается к норме.

Введение витамина В<sub>1</sub> не оказывает заметного влияния на запредельное торможение, вызванное применением сверхсильного условного раздражителя.

Институт физиологии им. И. П. Павлова  
Академии наук СССР

Поступило  
13 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. О. Зевальд. Журн. высш. нервн. деят. им. И. П. Павлова, 1, в. 2 (1951).